Chem.
232 uf Mitscherlich

NB

Bayerische Staatsbibliothek
<36652158250019

GESAMMELTE SCHRIFTEN

VON

EILHARD MITSCHERLICH.

LEBENSBILD, BRIEFWECHSEL UND ABHANDLUNGEN.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. MITSCHERLICH,
FREIBURG I. B.

MIT DEN BILDNISSEN MITSCHERLICHS UND BERZELIUS' IN HELIOGRAVÜRE,
85 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 10 TAFELN IN STEINDRUCK.

BERLIN 1896.
ERNST SIEGFRIED MITTLER UND SOHN
KÖNIGLICHE HOFBUCHHANDLUNG
KOCHSTRASSE 68—71.

1167
20/3.96.
15 —

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS



E. Mitscherlich

Meisenbach Riffarth & Co. Berlin heliogr.

GESAMMELTE SCHRIFTEN

VON

EILHARD MITSCHERLICH.

LEBENSBILD, BRIEFWECHSEL UND ABHANDLUNGEN.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. MITSCHERLICH,
FREIBURG I. B.

MIT DEN BILDNISSEN MITSCHERLICHS UND BERZELIUS' IN HELIOGRAVÜRE,
85 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 10 TAFELN IN STEINDRUCK.

BERLIN 1896.
ERNST SIEGFRIED MITTLER UND SOHN
KÖNIGLICHE HOFBUCHHANDLUNG
KOCHSTRASSE 68—71.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Alle Rechte aus dem Gesetze vom 11. Juni 1870 sowie das Uebersetzungsrecht
sind vorbehalten.

Vorwort zum Lebensbild.

Es gehört zu unseren ersten Pflichten, den Männern unseres Volkes, welchen wir unsere Grösse verdanken, auch unsere Dankbarkeit nach Kräften zu bewahren.

Nicht allein durch seinen Kriegsruhm steht Deutschland gegen Ende des neunzehnten Jahrhunderts an der Spitze aller Völker, sondern vornehmlich durch den Ruhm der grössten wissenschaftlichen Leistungen.

Einer der Männer aber, denen wir in hervorragendem Maasse nicht allein diesen Ruhm, sondern auch unsere blühende Industrie und unseren Wohlstand verdanken, ist Eilhard Mitscherlich. Er legte zu diesem Gebäude einen grossen Theil der Grundmauern.

Hier soll ein kurzer Abriss seiner Lebensgeschichte und seines Wirkens gegeben werden.

Zu dieser Lebensgeschichte wurden, ausser den dem Unterzeichneten und seiner Familie bekannten Thatsachen, die Denkschriften von G. Rose,*) C. Rammelsberg**) und A. W. Hofmann***) und vorzüglich die von E. Mitscherlich hinterlassenen Papiere benutzt.

Der Verfasser hat sich bemüht, da wo die erwähnten Veröffentlichungen verwerthet wurden, die betreffenden Stellen möglichst wörtlich beizubehalten, da ihm wesentlich daran gelegen war, das in so treffender Weise bereits über Mitscherlich Gesagte nur nach Kräften zu vervollständigen.

Freiburg i. Br., im Oktober 1893.

Alexander Mitscherlich.

*) Eilhard Mitscherlich. Gedächtnissrede, gehalten in der deutschen geologischen Gesellschaft von Gustav Rose. Berlin 1864, Wilhelm Hertz.

**) E. Mitscherlich in seiner wissenschaftlichen Thätigkeit, geschildert von C. Rammelsberg. Archiv der Pharmacie, CLXXII. Bd., 1. und 2. Heft.

***) Ein Jahrhundert chemischer Forschung unter dem Schirme der Hohenzollern. Rede zur Gedächtnissfeier des Stifters der Königl. Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin am 3. August 1881 von A. W. Hofmann. Berlin 1881, Buchdruckerei der Königl. Akademie der Wissenschaften (G. Vogt).

Vorwort
zum Briefwechsel und zu den Abhandlungen.

Zur Wiederkehr des hundertjährigen Geburtstages von Eilhard Mitscherlich beabsichtigte ich als der jüngste Sohn und zugleich der letzte Schüler Mitscherlichs, die bereits erschienenen sowie die noch ungedruckten Schriften meines Vaters mit einem Lebensbild und einem Auszuge aus seinem Briefwechsel in einer Gesammtausgabe zu veröffentlichen. Bis zu diesem Geburtstage gelang es mir, das nachfolgende kurze Lebensbild zusammenzustellen, jedoch war es mir nicht möglich, bis dahin das für die weitere Veröffentlichung nothwendige Material herbeizuschaffen; dieselbe unterblieb deshalb damals.

Nach dem Druck des Lebensbildes kam noch eine grössere Anzahl von Briefen Mitscherlichs an seinen Vater und Schwager in meine Hände, welche das bereits niedergeschriebene Lebensbild nach mancher Richtung hin ergänzten und in einzelnen Punkten berichtigten.

Diese Briefe sowie die an und von Berzelius, welche, soweit als sie allgemeines Interesse bieten, dem Lebensbild folgen, sind nicht allein für die Kenntniss von Mitscherlichs Charakter und seinen Lebensschicksalen von grosser Bedeutung, sondern geben auch manches Bemerkenswerthe für die Beurtheilung der damaligen Zeitverhältnisse und Zeitgenossen, sowie der damaligen Anschauungen in der Chemie und enthalten auch noch für die Jetztzeit manches zu neuen Forschungen Anregende.

Mitscherlich, der im Allgemeinen sehr zurückhaltend war, hat sich in diesen Briefen rückhaltlos geäussert. Ein in den Briefen ab und zu gefallenes härteres Wort ist in den nachfolgenden Veröffentlichungen gemildert oder der Name von schärfer mitgenommenen Persönlichkeiten ausgelassen. Es ist davon Abstand genommen, Mittheilungen über Nebensächliches, Geschäftliches und Familienbeziehungen wiederzugeben. Die Originale der Briefe von Berzelius, welche in

schwedischer Sprache geschrieben waren, wurden von Mitscherlich selbst gesammelt und kamen mit dem Nachlass in meine Hände. Ich habe dieselben, welche im Auszuge in deutscher Uebersetzung folgen, der Königlich Schwedischen Akademie der Wissenschaften ausgehändigt. Die Briefe von Mitscherlich, welche Berzelius gesammelt hatte, waren der Schwedischen Akademie vererbt und wurden mir von derselben übergeben. Die Briefwechsel Mitscherlichs mit anderen bedeutenden Naturforschern, namentlich mit Alexander v. Humboldt, von welchem über 100 Briefe in meinem Besitze sind, ist mir nicht gelungen, so vollständig zusammenzubringen, dass dieselben ein allgemeineres Interesse bieten könnten. Das Wenige, was diese Briefe Bemerkenswerthes enthalten, befindet sich, wenn in fremder Sprache abgefasst, in deutscher Uebersetzung in Anmerkungen bei den nachfolgenden Veröffentlichungen.

Auf den Briefwechsel mit Berzelius folgen nun die wissenschaftlichen Arbeiten Mitscherlichs, so weit sie veröffentlicht sind, oder als noch nicht gedruckte Manuskripte im Nachlass vorhanden waren.

Die bisher veröffentlichten Arbeiten sind in den verschiedenen Zeitschriften zerstreut und vergraben, ab und zu sogar nicht einmal in deutscher Sprache und wiederholt nur mit einem M. unterzeichnet erschienen. Für die vollständige Wiedergabe des grossen Umfanges wegen waren nicht geeignet das Lehrbuch Mitscherlichs und die Abhandlungen über die vulkanischen Erscheinungen in der Eifel, über die Berechnung der Krystallformen und über das Goniometer. Es werden aus diesen Schriften nur wenige Mittheilungen folgen. Mitscherlichs Werk über einen Abschnitt der persischen Geschichte, welches wohl des Interesses entbehrt, wurde ganz fortgelassen.

Ausser den früher veröffentlichten Arbeiten ist in den nachfolgenden Abhandlungen eine Anzahl von Manuskripten gedruckt, welche Mitscherlich meist der Berliner Akademie vorgetragen, aber nicht weiter veröffentlicht hatte. Ich habe es für meine Pflicht gehalten, diese Manuskripte, so weit wie möglich vollständig wiederzugeben und habe hierin nur ganz unwesentliche Abänderungen mir zu machen erlaubt. Bei der sehr schwer leserlichen Handschrift von Eilhard Mitscherlich ist es möglich, dass bei der Veröffentlichung Fehler

vorgekommen sind, welche dem ursprünglichen Text nicht zuzuschreiben sind. Es muss hierauf ausdrücklich aufmerksam gemacht werden.

Ich bin mir wohl bewusst gewesen, dass eine Veröffentlichung von Schriften ohne den ausdrücklich ausgesprochenen Willen des Verfassers eine schwere Verantwortung mit sich bringt. Ich glaube jedoch nicht allein ganz im Sinne meines Vaters, sondern auch den Wünschen desselben entsprechend bei diesen Veröffentlichungen zu handeln. Mitscherlich wurde an der sofortigen Drucklegung verhindert, einmal durch eine gewisse Scheu vor der Oeffentlichkeit und ferner, weil ihm ein oder die andere Frage bei einer solchen Abhandlung noch nicht genügend durch Versuche aufgeklärt erschien. Es kamen nun die unendlich vielen Berufsgeschäfte und neue Untersuchungen, welche ihm wichtiger erschienen, als die Klarlegung der noch fraglichen Punkte. So wurde denn die Veröffentlichung weiter aufgeschoben, bis sie zuletzt ganz unterblieb.

Ob die eine oder andere Ansicht, die jetzt der Oeffentlichkeit übergeben wird, noch mit derjenigen in Mitscherlichs späterem Leben übereinstimmt, ist natürlich nicht feststehend.

Unter den hinterlassenen Papieren von Mitscherlich befinden sich weit über hundert Gutachten, welche von ihm der wissenschaftlichen Deputation zu Berlin übergeben, aber nicht veröffentlicht wurden. Diese Gutachten enthalten Manches, was für unsere Industrie von der grössten Bedeutung geworden ist. Da dieselben jedoch sehr umfangreich sind und jetzt weniges Neues bieten, so folgen nur solche, die Mitscherlich bereits veröffentlicht hatte.

Einige Mittheilungen aus den Jahresberichten von Berzelius, welche auf die Abhandlungen Bezug haben, sind als Anmerkung beigegeben.

Die Reihenfolge der Schriften hat nach der Zeit der Veröffentlichungen, sei es im Druck oder im Vortrag in der Berliner Akademie bezw. nach der Fertigstellung des Manuskriptes, stattgefunden. Bei nur wenigen Manuskripten hat sich die Zeitfolge nicht ganz genau feststellen lassen.

Den Schluss dieses Werkes bildet eine kurze Mittheilung über die Enthüllung des Denkmals in Berlin mit der denkwürdigen Rede des Leipziger Chemikers Ostwald.

Vier Bilder sind den Schriften beigegeben. Das erste Bild von Mitscherlich vor dem Titelblatt ist nach einer etwa zehn Jahre vor seinem Tode aufgenommenen Photographie hergestellt. Das Bild von Berzelius stammt etwa aus dem Jahre 1845 kurz vor dem Tode des Letzteren und wurde nach einem Daguerreotyp hergestellt, welches von Mitscherlichs Frau aufgenommen war. Das zweite Bild von Mitscherlich ist nach einer Kreidezeichnung Krügers, des damals sehr bekannten Berliner Malers, einige Jahre früher als das Bild von Berzelius angefertigt. Das letzte Bild, das des Standbildes Mitscherlichs, ist nach einer Photographie hergestellt.

Einige Ausdrucksweisen, welche unserem jetzigen chemischen Sprachgebrauche nicht mehr entsprechen, sind in den nachfolgenden Schriften nicht abgeändert worden, um das Original möglichst unverändert wiederzugeben. So wird z. B. besonders darauf aufmerksam gemacht, dass der Ausdruck Atome häufig für den jetzt gebräuchlichen Ausdruck Molekül gebraucht wurde. Zu den jetzt ungebräuchlichen Bezeichnungen chemischer Körper im Text sind im Register die jetzt gebräuchlichen beigesetzt.

Die in Anwendung kommenden chemischen Zeichen mit ihrem Atomgewicht sind folgende:

Sauerstoff O (oder eine der Zahl der Atome Sauerstoff entsprechende Anzahl Punkte oberhalb des Zeichens des Körpers, der mit O verbunden ist) = 100; Wasserstoff H = 6,5; Stickstoff N = 87,90; Schwefel S = 201,16; Selen Se = 494,58; Phosphor P = 196,14; Chlor Cl = 221,33; Kohlenstoff C = 75,00; Kiesel Si = 277,31; Kalium K = 489,92; Natrium Na = 290,90; Barium Ba = 856,88; Calcium Ca = 251,94; Magnesium Mg = 158,35; Aluminium Al = 171,17; Mangan Mn = 345,89; Eisen Fe = 339,21; Nickel Ni = 369,68; Kobalt Co = 368,99; Zink Zn = 403,23; Cadmium Cd = 696,77; Blei Pb = 1294,50; Zinn Sn = 735,30; Wismuth Bi = 1330,30; Kupfer Cu = 395,70; Quecksilber Hg = 1265,82; Silber Ag = 1351,64; Gold Au = 1243,01; Chrom Cr = 351,82; Tellur Te = 801,76; Antimon Sb = 806,45; Arsenik As = 470,04.
Die Durchstreichung der Zeichen bedeutet die doppelte Zahl.

Bei den Citaten sind folgende Abkürzungen gebraucht:

Abhandl. d. Königl. Akad. d. Wissensch. Berl. — Abhandlungen der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Ann. Chim. — Annales de Chimie, au recueil de mémoires concernant la chimie et les arts qui en dépendent et specialement la pharmacie. Paris.

Ann. Min. — Annales des Mines. Paris.

Ann. Pharm. — Annalen der Pharmacie. Leipzig und Heidelberg, oder: Annalen der Chemie und Pharmacie. (Seit 1840.) Leipzig und Heidelberg.

Ann. Sc. Nat. — Annales des Sciences naturelles par Audouin, Brogniart et Dumas.

Berl. Akad. Ber. — Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin. (Seit 1836.)

Berl. Jahrb. — Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie. Berlin.

B. J. — Berzelius Jahresbericht. Tübingen.
Bibl. univ. — Bibliothèque universelle. Sciences et Arts. Genève.
Brug. Giorn. — Giornale di fisica, chimica e storia naturale di Luigi Brugnatelli. Pavia.
Edinb. J. of Sc. — The Edinburgh Journal of Science by D. Brewster. Edinburgh und London.
J. prakt. Chem. — Journal für praktische Chemie von O. L. Erdmann, Leipzig.
J. Roy. Inst. — The Journal of the Royal Institution of Great-Britain. London.
J. Pharm. — Journal de Pharmacie.
Karst. Arch. f. Bergbau. — Karstens Archiv für Bergbau.
Lehrb. — Lehrbuch der Chemie von E. Mitscherlich, erschienen in vier Auflagen von 1831 bis 1847 bei Ernst Siegfried Mittler (E. S. Mittler & Sohn, Königliche Hofbuchhandlung und Hofbuchdruckerei, Berlin SW12, Kochstrasse 68—71).
Aufl. = Auflage. Bd. = Band.
Med. Zeitg. — Medicinische Zeitung. Berlin.
Pharm. Centr. Bl. — Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt. Leipzig.
Pogg. Ann. — Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von J. C. Poggendorff. Leipzig.
Quart. J. of Sc. — The quarterly Journal of Science, Literature and Art. London.
Schw. J. — Journal für Chemie und Physik, herausgegeben von Dr. S. C. Schweigger. Nürnberg und Halle.
Tiedem. Zeitschr. — Zeitschrift für Physiologie. Herausgegeben von Friedr. Tiedemann, Gottfr. Reinh. Treviranus und Leop. Christ. Treviranus. Heidelberg und Leipzig.

Freiburg i. B., November 1895.

Professor Dr. Alexander Mitscherlich.

Inhalt zum Lebensbild.

	Seite
Abstammung	1
Ausbildung und Laufbahn	2
Mitscherlich als Forscher in der unorganischen Chemie und Krystallkunde	4
Mitscherlich als organischer Chemiker	6
Mitscherlich als Geolog	8
Mitscherlich als Lehrer	9
Mitscherlichs Stellung zur Erbauung eines Laboratoriums	11
Mitscherlich als Schriftsteller	14
Mitscherlichs amtliche Thätigkeit	15
Mitscherlich als Mensch	16
Mitscherlich in seiner Familie	17
Mitscherlichs Beziehungen zu seinen Kollegen	18
Mitscherlich im Freundeskreise	21
Mitscherlich in seinem Verhältniss zu Berzelius, A. v. Humboldt, G. Rose, C. G. Mitscherlich	21
Mitscherlichs Tod	26
Mitscherlichs Denkmal	26

Inhalt zu den Briefen.

Seite
Aus Briefen von Eilhard Mitscherlich an seinen Vater und seinen Schwager 27—52
Aus dem Briefwechsel von Eilhard Mitscherlich mit Berzelius 53—120

Inhalt zu den Abhandlungen.

Seite
1. Ueber die Krystallisation der Salze, in denen das Metall der Basis mit zwei Proportionen Sauerstoff verbunden ist 123
2. **Ueber das Verhältniss zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform arseniksaurer und phosphorsaurer Salze***) 133
Untersuchung der phosphorsauren und arseniksauren Salze 137
Saures arseniksaures und phosphorsaures Kali 141
Saures arseniksaures und phosphorsaures Ammoniak 147
Neutrales arseniksaures und phosphorsaures Ammoniak 151
Neutrales arseniksaures und phosphorsaures Natron 154
Phosphorsaures und arseniksaures Kali-Natron 159
Arseniksaures und phosphorsaures Natron-Ammoniak 161
Neutrales arseniksaures und phosphorsaures Bleioxyd 165
Saures phosphorsaures und arseniksaures Natron 166
3. Ueber das Verhältniss der Krystallformen zu den chemischen Proportionen.
a) Ueber die künstliche Darstellung der Mineralien aus ihren Bestandtheilen . 175
Das Eisenoxydulsilicat 179
Theorie der Ausschmelzung des Kupfers 181
Der Glimmer von Garpenberg 184
b) Ueber die Körper, welche in zwei verschiedenen Formen krystallisiren 189
Der Schwefel . 190
4. Ueber das Verhältniss der Form der krystallisirten Körper zur Ausdehnung durch die Wärme . 195
5. Ueber Arfvedsonit . 197
6. Ueber eine neue Klasse von Krystallformen und über unterschwefligsaure Salze 197
7. Ueber die Veränderung der doppelten Strahlenbrechung durch die Wärme 207
8. **Ueber die Veränderung der doppelten Strahlenbrechung durch die Wärme** 207
9. Ueber die Ausdehnung der krystallisirten Körper durch die Wärme . . . 218
10. **Ueber die Ursache, wodurch eine Verschiedenheit in den Winkeln der isomorphen Krystalle hervorgebracht wird** 228
11. Ueber eine neue Oxydationsstufe des Selens 230
Darstellung der Selensäure. 231
Zusammensetzung der Selensäure und der selensauren Salze 232
Eigenschaften der Selensäure 234

*) Diese Abhandlung ist bis jetzt noch nicht in deutscher Sprache erschienen; die übrigen fett gedruckten sind bis jetzt nicht oder nur zum kleinsten Theil veröffentlicht.

Seite

12. Ueber eine neue Oxydationsstufe des Jods und die Verbindungen des Jods mit der Kohle 236
13. Ueber die Veränderung der Krystallformen, die durch verschiedene Temperaturgrade bei den schwefelsauren Salzen hervorgebracht wird 238
14. Ueber die Krystallformen und die Zusammensetzung der schwefelsauren, selensauren und chromsauren Salze. (Erste Abhandlung.) 244
 Das schwefelsaure Silberoxyd 245
 Das selensaure Silberoxyd 245
 Das wasserfreie schwefelsaure Natron 245
 Das wasserfreie selensaure Natron 245
 Schwefelsaures Silberoxyd-Ammoniak 248
 Selensaures Silberoxyd-Ammoniak 248
 Chromsaures Silberoxyd-Ammoniak 248
 Schwefelsaures Nickeloxyd 250
 Selensaures Nickeloxyd 250
 Selensaures Zinkoxyd 250
15. Ueber die Krystallform der Kohlenstickstoffsäure 252
16. Ueber das Aufschliessen der Kieselfossilien über der Weingeistlampe . . 253
17. Ueber die rauchende Salpetersäure 253
18. Ueber künstliche Krystalle von Eisenoxyd 255
19. Ueber das wasserfreie und wasserhaltige Chlornatrium, Jodnatrium und Bromnatrium 257
20. Ueber die Zusammensetzung der problematischen jodichten Säure 259
21. Ueber die Destillation der Salpetersäure 260
22. Ueber die Krystallformen und die Zusammensetzung der schwefelsauren, selensauren und chromsauren Salze. (Zweite Abhandlung.) 266
 Das schwefelsaure Kali 266
 Das selensaure Kali 266
 Das chromsaure Kali 266
 Das schwefelsaure Ammoniak 266
23. **Ueber die Krystallformen und die Zusammensetzung der schwefelsauren, selensauren und chromsauren Salze sowie über Vorgänge bei der Herstellung von Salpeter- und Salzsäure. (Dritte Abhandlung.)** 271
 Das chromsaure und selensaure Ammoniak 271
 Das schwefelsaure, selensaure und chromsaure Natron 272
 Das saure schwefelsaure und selensaure Kali 272
24. Ueber die Mangansäure, Uebermangansäure, Ueberchlorsäure und die Salze dieser Säuren 277
 Ueber die Einwirkung des Kalis auf das Mangansuperoxyd 278
 Mangansäure und mangansaure Salze 279
 Uebermangansäure und übermangansaure Salze 281
 Analyse der Ueberchlorsäure und des überchlorsauren Kalis 284
25. Ueber die salpetrichte Säure, einige Verbindungen derselben und Schwefelsäuredarstellung 288
26. **Ueber die salpetrichte Säure und einige Verbindungen derselben** 294
 Darstellung der salpetrichtsauren Salze 294
 Analyse der salpetrichtsauren Salze 296
 Die salpetrichtsauren Salze 298
 Die salpetrichte Salpetersäure und die salpetrichte Schwefelsäure . 300
27. Ueber die Veränderung des Arragonits in Kalkspath 301

Seite

28. Die Hydrate der Schwefelsäure 303
29. Ueber die unterschweflichte Säure 306
30. Ueber die chlorichte Säure 308
31. Ueber die jodichte Säure . 310
32. **Krystallform und Dimorphie der schwefelsauren und selensauren Salze** . 311
33. Ueber das Verhältniss des spezifischen Gewichts der Gasarten zu den chemischen Proportionen . 319
 Ueber den Gebrauch des Luftthermometers 326
 Bestimmung des Gewichts der erhitzten Gasart 329
 Bestimmung des spezifischen Gewichts verschiedener gasförmiger Substanzen nämlich:
 Brom . 336
 Schwefel . 336
 Phosphor . 337
 Arsenik . 337
 Quecksilber . 338
 Salpetrichte Salpetersäure 338
 Schwefelsäure, wasserfreie 338
 Fester Chlorphosphor 339
 Arsenichte Säure . 340
 Arsenikjodür . 340
 Quecksilberchlorür (Calomel) 340
 Quecksilberchlorid 341
 Quecksilberbromür 341
 Quecksilberbromid 341
 Quecksilberjodid 342
 Schwefelquecksilber (Zinnober) 342
 Selenichte Säure 343
 Antimonchlorür . 343
34. Ueber die Farbenveränderungen des Quecksilberjodids durch die Wärme . 347
35. Zusammensetzung der mit den wasserfreien Kalisalzen isomorphen Ammoniaksalze . 350
36. Versuche über das Blut . 350
 Versuche über den Kohlensäuregehalt des Blutes 351
 Aufsuchung des Harnstoffs im Blute nach der Exstirpation der Nieren 360
 Vergebliche Versuche, im gesunden Blute Harnstoff und Milchzucker zu entdecken . 363
37. Ueber die Zusammensetzung der Milchsäure 366
38. Ueber das Benzin (Benzol) und die Verbindungen desselben 367
 Das Benzin (Benzol) . 371
 Das Sulfobenzid (Diphenylsulfon) 373
 Das Nitrobenzid (Nitrobenzol) 374
 Das Stickstoffbenzid (Azobenzol) 377
 Das Carbobenzid (Benzophenon) 378
 Benzinschwefelsäure (Benzolsulfosäure) 379
 Die Benzoësäure (Benzinkohlensäure) 382
 Die Benzoëschwefelsäure (Sulfobenzoësäure) 383
 Chlorbenzin . 390
 Das Chlorbenzid . 392
 Brombenzin und Brombenzid 393

Seite
39. Ueber die Aetherbildung . 394
40. Analysen kohlenstoffhaltiger Verbindungen 402
Aetheroxalsäure und Aetheroxamid 402
Jodätherid (Jodoform) 404
Harnsäure . 404
Urinsäure (Hippursäure) 405
Naphthalin . 405
41. Auszüge aus Vorträgen über Geologie 406
42. Ueber Kali- und Natrongehalt des Thons 416
43. Iso- und Dimorphismus von Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid . . 416
44. Rede zur Feier des 41. Stiftungstages des Königl. med. chirurgischen Friedrich-Wilhelms-Instituts über den ärztlichen Beruf und die Chemie . 417
45. **Ueber den Zusammenhang der Krystallform mit der chemischen Zusammensetzung der Basen mit ein und drei Sauerstoff** 424
46. Ueber den Zusammenhang der Krystallform mit der chemischen Zusammensetzung der Basen mit ein und drei Sauerstoff 427
47. Ueber die Krystallform und die Zusammensetzung der sauren schwefelsauren, chlorsauren, mangansauren und chromsauren Salze der Alkalien 428
48. Bestimmung der Ausdehnung krystallisirter Körper durch die Wärme . . 429
49. **Bestimmung der Ausdehnung der krystallisirten Körper durch die Wärme** 430
50. **Ueber eine Bestimmungsart der doppelten Brechung** 437
51. **Ueber die Substanzen, die bei gleicher chemischer Zusammensetzung verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften zeigen** 440
52. **Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs in ihren Verbindungen** . 443
Verfahren zur Bestimmung des Atomengewichts des Kohlenstoffs . . 451
53. Preisfrage der physikalisch-mathematischen Klasse der Königlich preussischen Akademie der Wissenschaften über Pflanzenernährung 453
54. **Verbindungen mit oxalsaurer Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd** . . 454
55. Ueber den Zusammenhang der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung der Chlorkupferverbindungen, des Bleioxyds, des Quecksilberchlorids und des Antimonoxyds . 456
56. Ueber die Zimmtsalpetersäure und die zimmtsalpetersauren Salze 464
57. Gutachten über den Einfluss der Erwärmung von Zimmern und Räumen durch heisse Luft auf die Gesundheit der Bewohner derselben 469
58. Ueber die chemische Verwandtschaftskraft 483
59. **Ueber die chemische Verwandtschaftskraft** 498
Die Dichtigkeit der chemischen Verbindungen 498
60. Das Ueberwachsen abgehauener Weisstannenstämme 503
61. Chemische Zersetzung und Verbindung vermittelst Kontaktsubstanzen . . 504
62. Zusätze zu der Abhandlung „Chemische Zersetzung und Verbindung vermittelst Kontaktsubstanzen“ 518
63. Krystallform des traubensauren Natronammoniaks und der oxalsauren Doppelsalze . 522
64. Vervollkommnungen zu der von Marsh angewendeten Methode, Arsenik zu entdecken . 523
65. Ueber ein Goniometer . 531
66. Ueber die Krystallform des schwefelsauren Kalis und einiger schwefelsauren Doppelsalze . 534

Seite
67. Ueber die Zersetzung des Chlorkalks 536
68. Ueber die Gährung . 537
69. Bemerkungen zu Mitscherlichs Lehrbuch der Chemie 546
70. Verhalten der Kohlehydrate gegen das polarisirte Licht (Zuckerpolarisationsapparat) . 551
71. Auffindung und Unterscheidung von Kohlenhydraten 558
72. Entwickelung von Pflanzen in luftabgeschlossenem Raume 559
73. Ueber die Bestimmung der Asche der Hefe und ähnlicher Körper . . . 560
74. Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Brechungsverhältniss der Körper 568
75. **Ueber den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Brechungsverhältniss der Körper** 568
Das Wasser . 578
Alkohol . 579
Aether . 580
Essigsäure . 580
Zuckerarten und Dextrin 580
76. Ueber die Einführung des Phosphorbreies statt der arsenichten Säure . . 582
77. Ueber die Entwicklung und Zusammensetzung der Konferven 586
78. Ueber die Beschränkung des Verkaufs von Opium und Arsenik 592
79. **Ueber die Veränderung der Lichtbrechung durch die Wärme** 598
Wasser . 598
Alkohol . 601
Aether . 602
Mandelöl . 602
Rüböl . 602
Schwefelkohlenstoff . 603
80. Ueber die Zusammensetzung der Wand der Pflanzenzelle 604
81. Ueber das Vorkommen von Granit- und Porphyrgeschieben bei Neapel . 611
82. Ueber Wärmeentwickelung bei Veränderung der Krystallform des Schwefels 613
83. Ueber das Vorkommen von Urgebirgsgeschieben in den Coirons 616
84. Methode zur Entdeckung des Phosphors bei Vergiftungen 621
85. Ueber die Krystallform und die isomeren Zustände des Selens 626
86. Die Krystallform des Jods 632
87. Die Krystallform des Phosphors 635
88. Ueber die rothe Färbung des Schwefels 637
89. Ueber die Mykose, den Zucker des Mutterkorns 638
90. **Ueber Krystallformen der oxalsauren Salze** 643
91. Bemerkungen zu „Ueber die vulkanischen Erscheinungen in der Eifel“ . . 648
92. Ueber die Metamorphie der Gesteine durch erhöhte Temperatur 649
93. Ueber Bimstein- und Schlackenbildung 657

Nachschrift . 658

Register der Sachen . 669
Register der Personen . 676

Lebensbild

von

Eilhard Mitscherlich.

1794—1863.

„Am 28. August 1863 starb Eilhard Mitscherlich, nachdem er vierzig Jahre die Professur der Chemie an unserer Universität bekleidet hatte. Mit den vielseitigsten Kenntnissen ausgerüstet, voll feiner Beobachtungsgabe und mit scharfem Denkvermögen begabt, hat er in der Chemie selbst und in den Gebieten, welche die Chemie mit der Mineralogie und der Physik verbinden, eine Reihe der wichtigsten Entdeckungen gemacht, welche seinen Namen für immer an die Geschichte der Wissenschaft knüpfen."

So beginnt Rammelsberg seine Biographie Mitscherlichs und äussert sich später wie folgt:

„Wer aber, wie dies hier der Fall ist, der Wissenschaft nicht bloss neue Thatsachen hinzuträgt, sondern, mit geistigem Scharfblick ausgerüstet, das sie beherrschende Gesetz erkennt, hebt die Wissenschaft auf eine höhere Stufe und sichert sich ein unvergängliches Denkmal in ihr.... Jeder Fortschritt, welchen Mitscherlich brachte, setzt die vereinigte Anwendung krystallographischen, physikalischen und chemischen Wissens und Studiums voraus, bei der grossen Ausdehnung dieser Gebiete eine schwierige Aufgabe, deren Beherrschung nur eminent begabten Forschern möglich ist.

Und zu diesen ist Mitscherlich in Wahrheit zu zählen. Darum die Vielseitigkeit seiner Leistungen."

Mitscherlich entstammt einer Familie, welche sich einer grösseren Zahl tüchtiger Mitglieder rühmen kann. Dieselbe besass in der Nähe von Schandau, an einem der schönsten Punkte der sächsischen Schweiz, seit Ende des sechzehnten Jahrhunderts ein kleines freies Grundstück, welches bis auf die neueste Zeit in ihrem Besitze blieb, und nahm in ihrem Kreise, soweit die Urkunden reichen, eine hervorragende Stellung ein. Jahrhunderte lang waren die Mitglieder dieser Familie Erb- und Lehnsrichter in Mittelndorf bei Schandau. Ein Mitglied dieser Familie, der Grossvater von E. Mitscherlich, wanderte nach Jever aus, wo er in dem kleinen Fürstenthum unter der damals regierenden Fürstin einen sehr bedeutenden, beinahe herrschenden Einfluss ausübte. Ein Grossoheim Mitscherlichs war der berühmte Philologe Christoph

Wilhelm Mitscherlich, welcher von 1785 bis 1835 die Professur der Beredsamkeit in Göttingen innehatte.

Mitscherlichs Vater war viele Jahre lang Pastor in Neuende in Jeverland, einem Dorfe dicht beim Jadebusen.

Eilhard Mitscherlich wurde am 7. Januar 1794 geboren. Ausser einer älteren Schwester hatte er einen etwa zehn Jahre jüngeren Bruder, den späteren, durch seine Forschungen wohlbekannten Professor der Arzneimittellehre Carl Gustav Mitscherlich in Berlin.

E. Mitscherlich konnte in dem Dorfe Neuende nicht nach Wunsch seines Vaters erzogen werden und kam deshalb zu seinem Landsmanne, dem berühmten Geschichtsforscher Schlosser nach Jever, welcher dort Lehrer an einer Schule war. Schlosser, der eine grosse Liebe für Mitscherlich fasste, nahm ihn mit nach Frankfurt a. M. und von dort nach Heidelberg, wo er auf Veranlassung Schlossers orientalische Sprachen und Geschichte studirte. Die Freundschaft zwischen Schlosser und Mitscherlich, welche aus dem ursprünglich väterlichen Verhältniss sich entwickelte, blieb ungetrübt bis zu Schlossers Tode. Mitscherlich ging von Heidelberg nach Paris, wo er in dem Hause von Ary Scheffer sehr freundliche Aufnahme fand. Dieser grosse Künstler gewann den damals 18jährigen Mitscherlich so lieb, dass er sein Bild malte. Als sein Vermächtniss liess er dasselbe nach seinem Tode an Mitscherlich schicken. In Göttingen setzte Mitscherlich dann unter dem Einfluss seines Oheims seine Studien fort.

Mit dem Studium der persischen Sprache verband Mitscherlich Geschichtsforschungen und beabsichtigte, später eine Indische Geschichte zu schreiben, insbesondere eine Geschichte des Staates Dehli.

Nachdem er in Göttingen auf Grund einer Dissertation über ein persisches Geschichtswerk promovirt hatte, gab er allmählich das Sprachstudium, dem er sich nur durch fremde Einflüsse bewogen gewidmet hatte, und das ihm immer mehr widerstrebte, je mehr er sich darin vertiefte, auf, und ergriff mit ganzer Kraft das medizinische Studium, in dem er ausnehmend schnelle Erfolge erzielte. Hierbei beschäftigte er sich mit der Chemie, die ihn bald ganz fesselte. Er ging im Jahre 1818 nach Berlin in der Absicht, sich dort als Privatdozent zu habilitiren. Der bekannte Botaniker Professor Link gestattete ihm gern, sein Laboratorium zu chemischen Arbeiten zu benutzen. In diesem Laboratorium machte Mitscherlich die wichtigen Untersuchungen über die phosphorsauren und arseniksauren Salze, welche ihn zum Gesetz der Isomorphie führten.

Im August des Jahres 1819 kam Berzelius — auf seiner Rückreise von Paris nach Stockholm — durch Berlin. Er lernte hier Mitscherlich kennen und fasste für ihn, infolge von Mitscherlichs Arbeiten über Isomorphie, sogleich ein so grosses Interesse, dass er dem

Minister Altenstein vorschlug, an Mitscherlich, obgleich derselbe sich noch durch nichts bekannt gemacht und keine Vorlesungen gehalten hatte, die seit dem Tode Klaproths noch nicht besetzte Professur der Chemie an der Berliner Universität zu übertragen. Der Minister ging für den Augenblick noch nicht darauf ein, willigte aber in einen anderen Vorschlag, Mitscherlich zu seiner weiteren Ausbildung einige Zeit im Laboratorium von Berzelius arbeiten zu lassen, infolge dessen Mitscherlich im Dezember 1819, nachdem er einen Vortrag in der Akademie über die gleiche Krystallform der phosphorsauren und arseniksauren Salze gehalten hatte, nach Stockholm ging.

In Stockholm setzte Mitscherlich die Untersuchungen über den obigen Gegenstand weiter fort; er gab darüber später eine besondere Abhandlung heraus, die zuerst in den Schriften der schwedischen Akademie erschien. Berzelius drang darauf, dieser neu entdeckten Eigenschaft der Körper einen neuen Namen zu geben, infolge dessen Mitscherlich sie nun auch mit dem Namen der Isomorphie bezeichnete. Dieselbe war für Berzelius' chemische Proportionslehre von der grössten Wichtigkeit, denn sie erklärte nun mit Leichtigkeit alle die Ausnahmen von den einfachen Verhältnissen, die sich in dem chemischen Mineralsystem von Berzelius fanden. In der Isomorphie der kohlensauren Salze von Eisenoxydul, Kalk und Magnesia findet der vordem nicht erklärte Umstand des sehr wechselnden Mischungsverhältnisses dieser Basen in den dieselben oft gleichzeitig enthaltenden Spathen eine vollgerechte Deutung.

Berzelius äussert sich in dieser Zeit über Mitscherlich in einem Briefe an den preussischen Minister v. Altenstein vom 6. August 1821 wie folgt:

„Herr Mitscherlich hat mit beispiellosem Fleiss gearbeitet. Die Stetigkeit seines Geistes im Vereine mit seinen guten natürlichen Anlagen im Allgemeinen haben bewirkt, dass die Ursache seiner Fortschritte ebenso sehr in seinen eigenen Hülfsquellen wie in dem, was er bei mir hat lernen können, zu suchen ist. Er ist viel mehr mein Studiengenosse als mein Schüler gewesen, und ich kann ihn nur mit dem Gefühl des lebhaftesten Bedauerns entlassen. Die zwischen uns eingebürgerte Gewohnheit, uns unsere Gedanken im Augenblicke ihres Entstehens mitzutheilen und sie mit gegenseitiger Antheilnahme zu besprechen, hat mir während seines Aufenthaltes hier eine Freude bereitet, die mir nach seinem Fortgange fehlen wird. Ich darf Ihnen die Versicherung geben, dass, wenn es Ihre Absicht ist, ihm die Stelle eines Professors an der Berliner Akademie zu übertragen, er seine Obliegenheiten zu Ihrer vollen Zufriedenheit erfüllen wird, und wenn Gott ihn so fortfahren

lässt, wie er angefangen hat, so wird er wahrscheinlich seinen Vorgänger an Ruhm übertreffen."

Mitscherlich kehrte im November 1821 von Stockholm nach Berlin zurück. Die erste wissenschaftliche Korporation des Staates, die Königliche Akademie der Wissenschaften, wählte ihn im Jahre 1822 zu ihrem Mitgliede, weil sie den hohen Werth seiner Arbeiten richtig erkannte. Dieser Wahl verdankte Mitscherlich ein Laboratorium und eine Dienstwohnung in dem Hause der Akademie (jetzt Dorotheenstrasse 10), in welchem seine Vorgänger in Berlin, Pott, Marggraf und Klaproth, als Akademiker fast hundert Jahre lang ihre chemischen Arbeiten gemacht hatten. Die Akademie gewährte ihm später, als ihr Astronom auf die neue Sternwarte übersiedelte, den Gebrauch ihres Hauses ganz und gab ihm — nach jetzigen Verhältnissen freilich sehr geringe — Mittel, um Instrumente nach seinen Ideen ausführen zu lassen.

Mitscherlich wurde 1822 als ausserordentlicher Professor, 1825 als ordentlicher Professor an der Universität angestellt. Im Sommer 1822 hielt er seine ersten Vorlesungen über Chemie vor einem sehr zahlreichen Zuhörerkreise, setzte aber dabei seine Untersuchungen über Isomorphie und andere in Schweden angefangene wissenschaftliche Arbeiten eifrig fort. Zu diesen gehört besonders eine Untersuchung über die künstliche Darstellung der Mineralien. Die Veranlassung dazu hatte eine Reise gegeben, die Berzelius im Jahre 1820 mit ihm und den übrigen jungen Gelehrten, die damals in seinem Laboratorium arbeiteten, Heinrich Rose, Bonsdorf, Arvedson und Almroth, nach den verschiedenen Gruben Schwedens unternommen hatte, um Stoff zu neuen Arbeiten im Laboratorium zu sammeln. Mitscherlich benutzte den längeren Aufenthalt daselbst weniger um Mineralien zu sammeln, als um den Prozess der Gewinnung des Kupfers kennen zu lernen. Er besuchte die Hütten, die Röststätten und die Halden der Schlacken und sah, dass letztere oft ganz krystallinisch, zum Theil auch krystallisirt waren und dann Formen zeigten, die mit denen der Mineralien des Urgebirges übereinstimmten. Die Wichtigkeit dieser Beobachtung für die Bildung der Mineralien und die Erdbildung im Allgemeinen einsehend, studirte er mit Eifer den Hüttenprozess von Falun. Er beobachtete die Manipulationen der Schmelzer und sah, wie man immer nur darauf bedacht war, durch geschicktes Gattiren der verschiedenen Erze und zweckmässigen Zuschlag leichtflüssige Schlacken zu erzeugen, und wie diese Schlacken auch am deutlichsten krystallinisch waren. Er sammelte Proben von den Erzen und Schmelzprodukten in allen Stadien des Prozesses, analysirte sie theils schon in

Stockholm, theils in Berlin zusammen mit anderen, später am Harz und in Schlesien gesammelten Proben und gelangte so zu einer vollkommen wissenschaftlichen Erklärung des Kupferprozesses von Falun, die er nun in der Sitzung der Akademie zusammen mit der Untersuchung der künstlich dargestellten Mineralien, die er unter den Hüttenprodukten gefunden, vorlegte. Erinnert sei an Mitscherlichs Arbeit über die Bildung der Feldspathe sowie an seine Beobachtung über die Bildung von krystallinischem, dem Eisenglanzminerale gleichenden Eisenoxyd, welche im Innern eines Töpferofens durch die Einwirkung von Wasserdunst auf Eisenchlorid stattgefunden hatte. — Das Studium der Krystalle des natürlichen Schwefels, die Versuche, dieselben nachzubilden, führten ihn zu der merkwürdigen Entdeckung der Dimorphie des Schwefels. Bei Besprechung dieser Entdeckungen sagt A. W. v. Hofmann über Mitscherlich Folgendes:

„Kein Gebiet der Mineralchemie, wie unwegsam und unwirthlich es sei, in welches der eifrige Forscher, den neuen Ariadnefaden in der Hand, nicht eingedrungen wäre, aus dem er nicht reiche Beute heimgebracht hätte. Zunächst sind es folgerecht die für die Entwickelung der angedeuteten Beziehungen unentbehrlichen krystallometrischen Studien, welche ihn ganz und gar in Anspruch nehmen.“

Mitscherlich gehört zu den bedeutendsten Männern seiner Wissenschaft; als Forscher durch seine wissenschaftlichen Untersuchungen, als Lehrer durch seine Vorträge und als Schriftsteller durch sein Lehrbuch.

Mitscherlichs Forschungen lassen sich in vier Abtheilungen gliedern. Die erste hat einen chemisch-optischen und unorganischen Inhalt, die zweite umfasst wichtige Entdeckungen in der organischen Chemie, die dritte hat Untersuchungen über kleine Lebewesen und die vierte geognostische Untersuchungen zum Gegenstand. Jedoch sind diese Abtheilungen der Zeit nach nur theilweise abgegrenzt.

Die krystallographischen Arbeiten erstrecken sich sowohl auf das physikalische als auch auf das chemische Gebiet. Hierzu gehört ausser den angegeben die Entdeckung, dass Krystalle, welche nicht dem regulären Systeme angehören, sich je nach den verschiedenen Axenrichtungen ungleich stark durch Erwärmen ausdehnen. Dieses ergaben einerseits zahlreiche feine Winkelmessungen an erhitzten Krystallen, sowie die augenfällige Erscheinung, dass ein an einem Gypszwilling senkrecht zur Axe angebrachter Schliff nicht mehr einspiegelt, wenn nur Aenderungen der Temperatur des Krystalles um 10° C. stattfinden.

Mitscherlich stellte weiter selbst oder liess in seinem Laboratorium eine grosse Menge von Salzen darstellen, deren Krystallformen

er sogleich selbst bestimmte, wenn auch nur soweit, dass er das Krystallisationssystem festsetzte, zu welchem sie gehörten, einige Winkel maass und die vorzüglichsten Kombinationen in horizontalen Projektionen aus freier Hand aufzeichnete.*) Das war natürlich noch lange nicht hinreichend, um veröffentlicht zu werden, aber seine Wissbegierde war befriedigt, und stets neue sich ihm darbietende Untersuchungen zogen ihn viel mehr an als das mühevolle, zeitraubende Geschäft, das Gefundene für den Druck fertig zu machen. Er gelangte dadurch zwar zu einer ausserordentlichen Kenntniss der Salze, die aber der Wissenschaft keinen unmittelbaren Nutzen brachte, wenn er auch zuweilen in einzelnen Aufsätzen in Poggendorffs Annalen oder in den Monatsberichten der Akademie die Resultate seiner Untersuchungen bekannt machte, die jedoch damals meist leider nicht ganz vollständig wiedergegeben waren und erst im Nachfolgenden soweit als möglich, aber auch noch lange nicht vollständig veröffentlicht sind.

Mit dem Jahre 1833 hörten die Arbeiten, die mehr oder weniger auf die weitere Erforschung des Zusammenhanges zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform der Körper hinausliefen, nicht ganz auf; denn dass Mitscherlich immer wieder von Zeit zu Zeit zu ihnen zurückgekehrt ist, geht schon aus dem Gesagten hervor. Doch fingen sie an, mehr und mehr in den Hintergrund zu treten, und den rein anorganischen chemischen Untersuchungen Platz zu machen. Bezüglich der vielen so erfolgreichen Forschungen Mitscherlichs auf dem Gebiete der anorganischen Chemie sei hier nur auf seine die Uebermangansäure betreffende Arbeit hingewiesen, deren Natur und Zusammensetzung er erkannte. — Der Tag der maassgebenden Beobachtung gehört, so äusserte er im engeren Kreise, zu den schönsten meines Lebens. — Er hatte noch die Freude, dass mehrere Jahrzehnte später von Aschoff, der unter seiner Leitung arbeitete, diese Säure als eine flüchtige, leicht explodirende Substanz isolirt wurde.

Seine wissenschaftliche Thätigkeit wandte er nunmehr der organischen Chemie zu, wozu seine Arbeiten über den Kohlenwasserstoff, welchen er Benzin nannte (von Benzoesäure abgeleitet) und welcher später die Namen Benzol, Phenylwasserstoff erhielt, wohl die Veranlassung waren.

Ueber die das Benzin betreffenden Forschungen sagt A. W. v. Hofmann: „In den dreissiger Jahren beschäftigte sich Mitscherlich mit der Untersuchung der Benzoesäure, und siehe, in seiner kundigen Hand

*) Das von Mitscherlich nach dieser Richtung hin hinterlassene Material wird gern jungen Forschern zur weiteren Verarbeitung zur Verfügung gestellt.

spaltete sich diese Substanz in das farblos durchsichtige Gas, welches im Champagner perlt, und eine flüchtige Flüssigkeit, in welcher der glückliche Experimentator alsbald den Faradayschen Kohlenwasserstoff erkannte. In seiner Entstehung aus der Benzoesäure war alsbald ein Fingerzeig für die Erkenntniss seiner wahren Natur gegeben, seine einfache Beziehung zu dieser Säure war erkannt, und zum ersten Male klingt der Name Benzol an unser Ohr. Nicht zufrieden, die Abkunft des Benzols festgestellt zu haben, untersucht Mitscherlich auch das Verhalten desselben zu anderen Körpern, er studirt seine Abkömmlinge. Das Benzol ist ein leichtes Oel, welches auf Wasser schwimmt; löst man diesen Körper in Salpetersäure, so schlägt sich auf Zusatz von Wasser ein schweres Oel nieder, von dem Benzol in allen seinen Eigenschaften verschieden und namentlich durch Bittermandelgeruch ausgezeichnet. Mitscherlich belegt dieses Oel, in welchem er einen Theil des Benzols und der Salpetersäure wiederfindet, mit dem Namen Nitrobenzol. Der neue Körper beansprucht alsbald in ungewöhnlichem Maasse die Theilnahme des wissenschaftlichen Forschers; das Nitrobenzol ist der Prototyp einer sich täglich erweiternden Klasse von Verbindungen geworden, welche schon heute nach Hunderten zählt und zu den wunderbarsten Metamorphosen Veranlassung giebt. Für die Darstellung solcher Verbindungen hat man ein eigenes Wort gebildet. Einen Körper in der Weise mit Salpetersäure behandeln, dass ein gewisses Fragment dieser Säure in ihn eintritt, nennt man nitriren, und die Operation des Nitrirens ist eine der ersten, mit denen der Jünger der organischen Chemie bei seinem Eintritt in das Laboratorium vertraut wird. Aber nicht minder gross als das wissenschaftliche Interesse ist die industrielle Bedeutung, welche das Nitrobenzol gewonnen hat. Als ich vor sechzehn Jahren die chemische Sammlung meines berühmten Vorgängers übernahm, fand ich auch das noch von der ursprünglichen Untersuchung Mitscherlichs herrührende Specimen von Nitrobenzol. Es war nicht so viel, dass man damit ein mässiges Weinglas hätte füllen können. Heute ist das Nitrobenzol ein Produkt der chemischen Grossindustrie geworden. Es giebt Salpetersäurefabriken, welche ihre ganze Produktion ausschliesslich für die Erzeugung von Nitrobenzol verwerthen. Das Nitrobenzol wird alljährlich in Tausenden von Centnern dargestellt. Und alle diese mannichfaltigen prachtvollen tinktorialen Materien, welche wir unter dem Namen »Anilinfarbstoffe« zusammenfassen, sind Kinder des Benzols, an dessen Wiege Mitscherlich gestanden, und welches die erste grosse Etappe auf seiner farbenreichen Laufbahn, den Uebergang in Nitrobenzol, gleichfalls unter Mitscherlichs Führung erreicht hat.“

Ausser diesen von Hofmann in den Vordergrund gebrachten Entdeckungen in der organischen Chemie schuf Mitscherlich eine grosse Reihe von anderen neuen Verbindungen und zeigte die einfachen Methoden zu ihrer Herstellung. Auch diese Verbindungen wurden wie das Nitrobenzol Prototype für viele Tausende von neuen Körpern; ich nenne hier nur das Azobenzol, welches Mitscherlich aus dem Nitrobenzol durch Reduktion gewann (auch dieser Körper ist in der technischen Chemie von grosser Bedeutung geworden), und die Benzolsulfosäure, welche er durch Behandlung des Benzols mit Schwefelsäure erhielt.

Bei seinen Forschungen in der organischen Chemie stiess Mitscherlich auf Reihen von Körpern, welche chemische Veränderungen hervorbrachten, ohne sich selbst hierbei zu verändern, eine Erscheinung, die damals sehr unvollkommen bekannt war; diesen Körpern legte er den Namen Kontaktsubstanzen bei. Dieses Studium führte ihn zu den Wirkungen der kleinen Lebewesen, besonders der Hefe, in welchem Gebiete er Bahnbrechendes leistete.

Seine die organische Chemie betreffenden Arbeiten nahmen Mitscherlich fast zwölf Jahre lang unausgesetzt in Anspruch, worauf er auch in diesen nachliess und sich dem vierten Theile seiner wissenschaftlichen Untersuchungen, die Geognosie betreffend, zuwandte. Mit geognostischen Fragen über die Bildung des Urgebirges sowie über die Entstehung der Mineralquellen und Vulkane, überhaupt mit denjenigen Theilen der Geognosie, die ihm als Chemiker nahe lagen, hatte er sich seit seiner Arbeit über die künstliche Darstellung der Mineralien immer gern beschäftigt, dabei aber auch andere Theile der Geognosie nicht unberücksichtigt gelassen. Auf seinen früheren Reisen, wenn er auf ihnen auch mehr den Zweck verfolgte, technische Anstalten, Fabriken und Hüttenwerke zu sehen, war doch stets seine Aufmerksamkeit auch auf den geognostischen Bau der von ihm bereisten Gegenden gerichtet gewesen. In seinem Kursus über Chemie hatte er häufig die letzten Vorlesungen des Semesters dazu benutzt, eine Uebersicht über Erdbildung und die Veränderungen, die auf der Erdoberfläche stattfinden, zu geben, und eben dies that er auch am Schlusse einer Reihe von Vorträgen, die er im Winter 1838 bis 1839 in zwei wöchentlichen Stunden vor einem ausgewählten Publikum, zu welchem auch Damen gehörten, hielt.

Auf früheren Reisen hatte er schon die Eifel mit ihren ausgebrannten Vulkanen kennen gelernt, in den dreissiger Jahren fing er an, sie im Zusammenhang zu bereisen, und seit der Zeit entstand in ihm der Plan, eine vollständige Beschreibung des vulkanischen Theiles der Eifel herauszugeben und daran eine Theorie der Vulkane überhaupt

zu knüpfen. Er wiederholte nun die Reisen nach der Eifel in mehreren Jahren, und da das nähere Studium dieses Gebirges eine Vergleichung der vulkanischen Gegenden anderer Länder nothwendig machte, so besuchte er nach und nach auch die hauptsächlichsten vulkanischen Gebiete von Italien, Frankreich und Deutschland, namentlich den Vesuv, die phlegräischen Felder mit Ischia, die Liparischen Inseln, den Aetna, den Vultur, das Albaner-Gebirge, ferner besonders die Gegend um Rom und die Maremmen Toscanas, die ausgebrannten Vulkane der Auvergne und des Vivarais, den Mont Dore und den Cantal, den Kaiserstuhl, die Rhön, den Westerwald und das Siebengebirge, auch verschiedene dieser Gegenden mehrere Male.*)

Ueber einzelne Theile der Eifel hielt Mitscherlich Vorträge in der Akademie in den Jahren 1854, 1858 und 1859, unter Vorlegung von Karten und Reliefs, aber diese Vorträge erschienen leider nicht in den akademischen Schriften. Das Wenige, was er selbst über geognostische Gegenstände bekannt gemacht hat, beschränkt sich auf die Blätter, die er bei Gelegenheit der im Winter 1838 gehaltenen Vorträge für seine Zuhörer drucken liess, um dem Gedächtnisse derselben zu Hülfe zu kommen, und ausserdem auf zwei kleinere Aufsätze, welche sich in den Monatsberichten der Akademie vom August 1851 und Dezember 1852 befinden. Mitscherlichs Untersuchungen über die Eifel und seine sonstigen geognostischen Arbeiten, welche sich in seinen hinterlassenen Papieren vorfanden und nahezu druckreif waren, wurden von Professor Dr. Roth, einem Schüler und Freunde Mitscherlichs, nach seinem Tode herausgegeben.

Die grosse Bedeutung Mitscherlichs liegt aber nicht allein in seinen wissenschaftlichen Arbeiten, sondern auch ganz besonders in seiner Wirksamkeit als Lehrer. Er hat freilich nicht Gelegenheit gehabt, wie andere seiner Fachgenossen, eine grosse Anzahl von hervorragenden Schülern allein auszubilden, welche in seinem Geiste weitergearbeitet und später Lehrstühle an Universitäten eingenommen haben. Es fehlten ihm hierzu bei seiner Ueberbürdung mit Berufsgeschäften die Zeit und bei der kärglichen Dotirung seines Laboratoriums und dem beschränkten Raume in demselben auch die Mittel. Aus Mitscherlichs hinterlassenen Papieren geht hervor, dass er bis zum Jahre 1840 und auch noch einige Jahre später nicht mehr als 400 Thaler (bei seinem Tode waren es 1000 Thaler) zum Unterhalt des Laboratoriums bekommen hat. Diese Summe hat selbstverständlich nicht ausgereicht, und er hat aus eigenen Mitteln in den Jahren 1829 bis 1840 13 000 Thaler zugegeben. Die gesammten Zuschüsse, die Mitscherlich während der

*) Manches höchst Interessante und Wichtige über Mitscherlichs Beobachtungen und Forschungen auf diesem Gebiet enthält sein Briefwechsel mit Berzelius.

Dauer seiner Stellung zur Förderung seiner Wissenschaft aus eigenen Mitteln aufgewendet hat, sind auf etwa 100 000 Mark zu schätzen. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass Mitscherlich von der Universität überhaupt nur einen Gehalt von 1000 Thaler jährlich bezog.

Der Schwerpunkt von Mitscherlichs Lehrthätigkeit liegt in seinen Vorlesungen, die für viele Tausende von Studirenden von hohem Werthe geworden sind. Durch fesselnde Darstellung wusste er seine Zuhörer anzuregen und war bestrebt, in Ermangelung eines Uebungslaboratoriums das Arbeiten im chemischen Laboratorium durch Vorführung ausserordentlich zahlreicher, einfacher und lehrreicher Versuche zu ersetzen. Er gab durch von ihm hergestellte, ganz vorzüglich konstruirte und dabei sehr einfache Apparate und Modelle von allen wichtigen chemisch-technischen Fabrikationszweigen dem Unterricht eine Anschaulichkeit, wie sie bis dahin in der Chemie nicht möglich gewesen war. A. W. v. Hofmann sagt hierüber:

„Mitscherlich widmet sich, zugleich mit seinen wissenschaftlichen Untersuchungen, mit vollem Eifer seiner Lehraufgabe, und bald haben auch seine Vorlesungen über Experimentalchemie durch die didaktische Methode des Vortrags sowohl wie durch den Glanz und die Sicherheit der Versuche eine wohlverdiente Berühmtheit erlangt.“

Seine Schüler wurden, wie Mitscherlich selbst angiebt, durch die Art dieser Vorträge in den Stand gesetzt, später als Chemiker, als Lehrer, als Fabrikanten, als Apotheker zu wirken, und machten die Chemie, welche bis dahin eine Wissenschaft weniger Bevorzugter war, nicht allein zu einem Gemeingut der Gebildeten, sondern hoben auch, unter weiterer Beihülfe Mitscherlichs, durch ihre Anwendung und Verbreitung die Industrie und den gesammten Volkswohlstand Deutschlands. Dies geschah in so hervorragendem Maasse, dass der grossartige Aufschwung, welchen die Chemie und die Industrie in neuerer Zeit in Deutschland gewonnen haben, nicht zum kleinsten Theile das Werk Mitscherlichs ist.

Von Mitscherlichs zahlreichen Schülern und von solchen Männern, auf deren wissenschaftliche Ausbildung er einen grossen Einfluss ausgeübt hat, sind besonders zu nennen: die Chemiker Rammelsberg, Landolt, Poleck, Fritsche, Abich, Werther, R. Weber, Sonnenschein, Trommer, Carl Schmidt, Schlippe, Alex. Mitscherlich, die Physiker Magnus, Wiedemann, Knoblauch, F. Zöllner, die Mediziner Virchow, Du Bois Reymond, C. G. Mitscherlich, W. Busch, v. Winckel, Mannkopf, Alfr. Mitscherlich, die Geologen Beyrich, Roth, Wedding, der Mineraloge Haidinger, der Landwirth Thaer und die Grossindustriellen Hasenclever, Grüneberg, Kuhnheim.

Die Bestrebungen von E. Mitscherlich, ein Laboratorium für chemische Arbeiten in Berlin einzurichten, wurden von der preussischen Regierung nicht unterstützt. Diese Bestrebungen haben in seinen Briefen an Berzelius wiederholt ihren Ausdruck gefunden.

Da ihm keine anderen Hülfsmittel und auch keine andere Zeit zur Verfügung standen, so richtete Mitscherlich 1823 ein kleines Uebungslaboratorium ein und benutzte zur Ausbildung der jungen Leute die Sonntage. Wie lange er dieses Uebungslaboratorium gehabt hat, geht aus dem Briefwechsel nicht hervor. Als seine übrigen Geschäfte sich stets vermehrten, ist es ihm später unmöglich gewesen, die Sonntagsübungen fortzusetzen.

In einem Briefe an Berzelius vom 16. Januar 1824 findet sich folgende Stelle: „Ich habe mit ihm (Thénard) die Ecole Polytechnique (in Paris) recht weitläufig gesehen; über diese Einrichtung habe ich mich recht gefreut und ich glaube gewiss, dass eine ähnliche Einrichtung wie das Uebungslaboratorium für uns in Berlin eins der grössten Bedürfnisse ist; und ich werde mir bei meiner Zurückkunft alle mögliche Mühe geben, eine ähnliche Einrichtung in Berlin machen zu können."

Gewöhnlich wird Liebig das Verdienst zugeschrieben, die Uebungslaboratorien in Deutschland eingeführt zu haben; nach Obigem ist dies nicht der Fall, und dass ein solches in Berlin nicht in grossartigem Maassstabe eingerichtet wurde, dafür ist nur die preussische Regierung verantwortlich.

Zur Klarstellung dieser Angelegenheit mögen einige Stellen aus einem Gutachten Mitscherlichs für das preussische Kultusministerium aus dem Anfang des Jahres 1854 dienen, welches der Verfasser unter den hinterlassenen Papieren seines Vaters fand.

In einer Verfügung des preussischen Ministers v. Raumer vom 24. Dezember 1853 an die philosophische Fakultät zu Berlin steht: „Theils wegen der finanziellen Lage des Staats, theils wegen anderer Verhältnisse sind die desfallsigen Bemühungen (zur Errichtung eines öffentlichen chemischen Laboratoriums zu Berlin) meiner Herren Amtsvorgänger ohne den beabsichtigten Erfolg geblieben."

In dem hierauf bezüglichen, auf Wunsch des Ministers von Mitscherlich am 15. Februar 1854 erstatteten Gutachten heisst es:

„Die Vorlesungen über Chemie habe ich mich so einzurichten bestrebt, dass Versuche und Anschauungen in einer solchen Ordnung auf einander folgen, dass der Zuhörer aus den Erscheinungen, die er beobachtet, die Wissenschaft in ihrem theoretischen und angewandten Theile sich selbst konstruiren kann. Ich habe mich bemüht, die Apparate

so einfach als möglich einzurichten und die klarsten und am meisten beweisenden Versuche ausgewählt und jede mögliche Beziehung mit den Erscheinungen des gewöhnlichen Lebens und mit den Gewerben besonders hervorgesucht.

Auf diese Weise habe ich gesucht, einer doppelten Pflicht zu genügen: die Chemie zu lehren und die Studirenden, die durch ihre frühere Ausbildung denken gelernt hatten, zu Beobachtern auszubilden und diejenigen, die eine geringe Vorbildung erhalten, beobachten und durch die Erklärung der Erscheinungen denken zu lehren. — Mein Lehrbuch der Chemie ist nur eine weitere Ausführung meines Vortrags, und ich glaube einen guten Beweis, dass ich meiner Pflicht genügt habe, theils in der grossen Zahl meiner Zuhörer, theils darin zu sehen, dass die Apparate und Versuche, die in meinem Lehrbuche angeführt sind, und die ich entweder von Anderen entnommen und vereinfacht habe oder selbst aufgefunden, in die besten Lehrbücher selbst des Auslandes, wie in die von Regnault und Graham, oft nur kopirt, übergegangen sind. Für diesen Zweck habe ich ausser einem Gehülfen einen Mechaniker und einen Tischler viele Jahre in meiner Werkstätte arbeiten lassen, und Mechanici und Händler haben diese Apparate allgemein verbreitet.

Durch die einfache Einrichtung der Apparate und durch die geringen dafür zu verwendenden Kosten sind sie Jedem leicht zugänglich geworden. Die Versuche waren für den Studirenden, der sie in der Vorlesung sah, und für den Leser des Lehrbuches leicht zu wiederholen, und auf diese Weise haben sich chemische Kenntnisse schnell und allgemein verbreitet.

Auf diese Art des Unterrichts habe ich vielen Werth gelegt, weil die Studirenden, was sie hier unter beschränkten Verhältnissen gelernt haben, späterhin in ähnlichen wieder anwenden können, während sie in grossen Laboratorien mit Apparaten und nach Methoden arbeiten lernen, von denen sie später keinen Gebrauch machen können. Auf anderen Universitäten, besonders auf den kleineren, wurden dem Studirenden in den Vorlesungen viel geringere materielle Hülfsmittel geboten; Apparate, Glassachen u. s. w. konnte er früher nur sehr schwierig sich verschaffen, und bei der kleinen Anzahl der Studirenden konnte ein Privatlehrer kein Laboratorium unterhalten. Auf diesen Universitäten war ein praktisches Einüben durch den Professor der Chemie ein fühlbares Bedürfniss.

In Frankreich ist die Unterrichtsmethode für die Chemie ungefähr dieselbe wie jetzt hier in Berlin; die Vorlesungen sind dort jedoch weniger geeignet zur Verbreitung chemischer Kenntnisse, weil dort die Apparate und Versuche viel komplizirter, umständlicher und kostspieliger sind.

Ganz unwissenschaftlich und unvollkommen sind einige Laboratorien in England eingerichtet, in welchen die Laboranten, ohne eine allgemeine Vorbildung, ja ohne eine Vorlesung über Chemie gehört zu haben und die Elemente derselben zu kennen, gleich mit Experimentiren beschäftigt werden, und wo in der Regel Jeder nur das zu erlernen sucht, wovon er glaubt, dass er es für sein Geschäft gebrauchen kann. . . .

Ist einmal die Errichtung eines Universitätslaboratoriums für den praktischen Unterricht entschieden, so wird es um so viel mehr Nutzen bringen im Vergleich zu den Privatlaboratorien, als es vollkommener eingerichtet ist; ja selbst die Ehre der Regierung und der Universität erheischt es, das es von keinem Institut in einem anderen deutschen Lande übertroffen werde. Es muss also dabei vorausgesetzt werden, dass es so eingerichtet, ausgestattet und geleitet wird, dass für die Studirenden keine Veranlassung mehr vorhanden sein wird, die bisherigen Privatlaboratorien zu besuchen. . . .

Viel nothwendiger aber wie die Ausbildung in der Chemie ist für diese Klasse die in der praktischen Physik, welche auch für manche anderen Studirenden von Wichtigkeit ist. Im preussischen Staate ist, soviel ich weiss, kein einziger Ort, wo eine grössere Zahl junger Männer Gelegenheit haben, mit physikalischen Instrumenten Uebungen und Versuche anzustellen und diese Instrumente genau kennen zu lernen, um sich entweder als Lehrer oder für wissenschaftliche Untersuchungen und Beobachtungen auszubilden. . . .

Die angenommene Zahl von ungefähr 180 Praktikanten ist für ein hiesiges Staatslaboratorium eher zu klein als zu gross.“ . . .

Mitscherlich giebt in diesem Gutachten weiter an, wie das Laboratorium gebaut werden soll, welche Gehälter der Direktor, welche die Assistenten bekommen sollen, ferner, in welcher Weise der chemische Unterricht darin ertheilt werden soll.

Diesem Gutachten entgegen gab Professor H. Rose ein Gutachten ab, aus welchem ich nur folgende Stelle anführe:

„In meinem der Fakultät abgegebenen Votum habe ich mir erlaubt, darauf aufmerksam zu machen, dass es nicht zweckmässig sei, in Berlin, wo noch kein öffentliches chemisches Universitätslaboratorium existirt, ein solches sogleich nach einem sehr grossen Maassstabe anzulegen. Noch weniger kann ich mich aber damit einverstanden erklären, dass ein solches sogleich nach einem so grossartigen Plane eingerichtet werde, dass in demselben mehrere hundert Praktikanten — Bergbeflissene, Pharmaceuten, Agronomen und Techniker jeglicher Art — mit chemischen Arbeiten zugleich beschäftigt werden, und dass selbst ein physikalisches Laboratorium mit dem chemischen in demselben Lokal zu verbinden sei. . .

Ich will hier nur bemerken, dass in dem Giessener Laboratorium, wo unter Liebigs Direktion die meisten Praktikanten gearbeitet haben, dieselben nach sehr einseitiger Richtung ausgebildet wurden. . . .

Ungleich zweckmässiger hingegen scheint es mir, mehrere Laboratorien zu verschiedenen abgesonderten Zwecken in Berlin zu unterhalten, die besser nebeneinander in einer gewissen Unabhängigkeit als in einer innigen Vereinigung bestehen könnten.“ . . .

Aus diesen Stellen geht hervor, dass anfangs Mitscherlich mit allen ihm zu Gebote stehenden Kräften ein Laboratorium zur Ausbildung von Chemikern erstrebte und dass er, als seine Bemühungen vergeblich waren, das Uebungslaboratorium soweit als möglich durch seine Vorlesungen zu ersetzen suchte. Auch die später wieder aufgenommenen Bemühungen scheiterten; es wurde der Antrag von H. Rose angenommen und ein kleines Staatslaboratorium mit geringen Mitteln und sehr unvollkommener Ausstattung errichtet.

Um seine Lehrthätigkeit erfolgreicher zu machen und seine Wissenschaft allgemeiner zu verbreiten, gab Mitscherlich ein Lehrbuch der Chemie heraus und zwar den ersten Band in zwei Abtheilungen, 1829 bis 1831, den zweiten Band, ebenfalls in zwei Abtheilungen, 1835 bis 1840. Mitscherlich hatte sich für die Herausgabe dieses Werkes lange vorbereitet durch eigene Untersuchungen und Arbeiten, durch seine Vorträge, durch den Umgang mit den ausgezeichnetsten Chemikern Europas, den Besuch ihrer Laboratorien sowie der wichtigsten technischen Anstalten und Hüttenwerke. Er hatte so gesucht, sein Buch ebenso gründlich und klar, als durch Hervorhebung des Wichtigsten und durch stete Anwendung der Lehren der Chemie auf das Leben so praktisch als möglich zu machen. Es war bestimmt, wie er selbst in der Vorrede sagt, hauptsächlich für Studirende zum Selbstunterricht und zur Benutzung sowohl bei Vorlesungen als auch bei Anstellung von Versuchen. Er hatte alle dazu nöthigen Apparate so zweckmässig und einfach eingerichtet, dass Jeder die Versuche auch selbst mit geringen Mitteln leicht anstellen, sich von der Richtigkeit der Thatsachen überzeugen und zum Beobachten ausbilden konnte. Eine grosse Anzahl von Abbildungen sowohl der Apparate, womit die Versuche im Kleinen angestellt werden, als auch von technischen Anstalten und Hüttenwerken, zur Versinnlichung der chemischen Prozesse im Grossen, wurde in Holzschnitten in den Text gesetzt. Bei Anfertigung derselben hatte er weder Mühe noch Kosten gescheut. Er liess zuerst Modelle von Holz herstellen, nach welchen dann die Zeichnungen für die Holzschnitte gemacht wurden. Mitscherlich war der Erste, der diese Art der

Darstellung von Gegenständen, wie sie in deutschen Druckwerken im 16. und 17. Jahrhundert vielfach in Anwendung war, in Deutschland in der Chemie und Physik in sehr vervollkommnetem Maasse wieder einführte. Dieselbe fand so viel Beifall, dass sie sich schnell verbreitete.

Mitscherlich hatte in seinem Lehrbuch die Namen der Männer nicht angeführt, denen wir die Entdeckungen, durch welche die Chemie auf ihren jetzigen hohen Standpunkt gelangt ist, verdanken, und so hat er besonders sich selbst da nicht genannt, wo er seine bis dahin nicht bekannten Entdeckungen in demselben veröffentlichte.

Es war seine Absicht, in einem nachfolgenden Theile eine Geschichte der Chemie zu geben, wozu es aber nicht gekommen ist. Es wurde hierdurch Vieles in die Wissenschaft aufgenommen, ohne dass man erfuhr, wer es eingeführt hatte. Dies schmerzte Mitscherlich allerdings oft sehr, indessen war es seine eigene Schuld, und es verminderte auch den Werth und Nutzen des Buches für den Leser nicht.

Mitscherlichs Absicht, einen physikalischen und geologischen Theil dem Buche zu geben, kam wegen Ueberbürdung mit Arbeiten nur theilweise zur Ausführung; nur ein physikalischer Theil wurde gedruckt.

Bei der grossen Zahl seiner Zuhörer und dem bald auch in weiteren Kreisen sich Anerkennung verschaffenden Werthe des Buches erlebte es in kurzer Zeit mehrere Auflagen, eine fünfte wurde 1853 angefangen, ist aber leider nicht vollendet worden. Das Lehrbuch fand eine in der chemischen Wissenschaft zuvor noch nicht dagewesene Verbreitung in Deutschland und durch zahlreiche Uebersetzungen auch im Auslande.

Mitscherlichs amtliche Stellung nahm leider, besonders in den letzten Jahren, so bedeutend seine Thätigkeit in Anspruch, dass alles Andere dagegen in den Hintergrund treten musste. Hierdurch erklärt es sich, dass Mitscherlich in den letzten Jahren seines Lebens verhältnissmässig wenig Forschungen von grösserer Bedeutung machen konnte. Fast seine ganze Kraft, die noch vieles Grosse hätte schaffen können, musste er den Berufsgeschäften widmen.

Da waren es ausser seinen Vorträgen die vielen Staatsprüfungen, die Gutachten und besonders die Neuherausgabe der preussischen Pharmakopöe, welche seine Arbeit erforderten. Besonders die letztere nahm ihm ausserordentlich viel Zeit weg, weil Mitscherlich bei seiner grossen Gewissenhaftigkeit sich von Allem überzeugen und für jedes Mittel die einfachsten Verfahren herausfinden wollte. Er hat auch hier sehr viel genützt, was jetzt nur noch Wenigen bekannt ist.

In Mitscherlichs zurückgelassenen Papieren befinden sich Untersuchungen, welche weit über tausend Bogen umfassen. Dieselben musste er im Auftrage des Ministeriums zur Erledigung von Fragen von ganz

untergeordneter Bedeutung und vornehmlich für die Neuherausgabe der preussischen Pharmakopöe machen. Durch häufiges Drängen von Seiten des Ministeriums war Mitscherlich meist gezwungen, seine wichtigen Arbeiten unerledigt zu lassen, um Arbeiten auszuführen, die von vielen Anderen gemacht werden konnten. und lediglich nur, weil das preussische Ministerium aus Sparsamkeitsrücksichten nicht neue Kräfte hierfür besolden wollte. Hierdurch ist es zu erklären, dass, so ausserordentlich Epochemachendes Mitscherlich in den ersten Jahren geleistet hat, seine späteren Leistungen nicht denselben so hohen Werth für die Wissenschaft gehabt haben.

J. Liebig sagt mit Bezug auf Mitscherlich hierüber schon Anfang der vierziger Jahre:

„.... Wenn aber Männer in der Blüthe der Jahre, in der kräftigsten Entfaltung aller Fähigkeiten, für Zwecke verwendet werden, die nicht unmittelbar aus ihrem Berufe als Lehrer hervorgehen, so heisst denn dies doch offenbar ihre Bestimmung vernichten.“

Dass Mitscherlich die grösste Anerkennung von Seiten des preussischen Herrscherhauses sowie von in- und ausländischen Regierungen und Akademien genoss. und ihm alle Ehren, welche in damaliger Zeit einem Gelehrten ertheilt wurden, zuflossen, ist wohl selbstverständlich.

Welches Ansehen Mitscherlich im Auslande genoss, geht, ausser aus seiner Erwählung zum Mitgliede vieler Akademien, aus der Verleihung vieler der höchsten Orden, auch daraus hervor, dass eine grössere Anzahl von Dozenten, welche sich um Stellen an Hochschulen nicht allein in Deutschland, sondern auch im Auslande, besonders in England und Russland, bewarben, um seine Befürwortung baten. Eine grosse Anzahl von Briefen von Chemikern, welche später hervorragende Stellen bekleideten, befinden sich in Mitscherlichs Nachlass.

Was die Persönlichkeit Mitscherlichs anbetrifft, so zeigte sein Aeusseres, sein Auftreten und sein Charakter die das friesische Blut kennzeichnenden Eigenschaften (von der ursprünglich sächsischen Abstammung war nichts zurückgeblieben): eine kräftige, grosse, stattliche Gestalt mit blauen Augen und dunkelblondem Haar, ein freundliches und zuvorkommendes Benehmen sowie eine stete grosse Liebenswürdigkeit gegen Jedermann, welche sehr häufig in unerhörter Weise gemissbraucht wurde. Wo er Jemand helfen konnte, geschah dies in der aufopferndsten Weise; besonders war seine stete Hülfsbereitschaft den deutschen Fabrikanten ausnehmend nützlich.

Wie Mitscherlich sich die Herzen Aller zu gewinnen wusste, dafür spricht das nachfolgende kleine Ereigniss. Vor zwei Jahren kam ein Mitglied der Familie nach der Eifel und stieg dort in einem kleinen Wirthshause ab. Als der Wirth von der Verwandtschaft erfahren hatte, zeigte er stolz einen alten Hut und einen alten Handschuh mit der Bemerkung vor, die hätte der Professor Mitscherlich einstmals vor 40 Jahren liegen lassen, und sie würden als ein Heiligthum in der Familie fortgeerbt.

Mit der grössten Energie und Sorgfalt und unausgesetztem Fleiss verfolgte Mitscherlich eine Aufgabe, die er sich gestellt hatte, bis sie zu Ende geführt war. Mit ausserordentlicher Aengstlichkeit prüfte er seine Entdeckungen. Es wäre ihm daher unmöglich gewesen, die Arbeiten Anderer ohne Kontrole zu benutzen, ohne sie zu verbessern und zu ergänzen. Eine grosse Scheu vor dem Bekanntmachen und sorgfältige Prüfungen sind Schuld daran, dass ein Theil seiner Arbeiten unvollständig geblieben ist, so namentlich die Untersuchungen über Gährung u. dergl.

Mitscherlichs Leben kann, soweit dies von äusseren Verhältnissen abhängig ist, in Wirklichkeit ein glückliches genannt werden.

Hervorgegangen aus einer Familie, welche sich stets der allgemeinen Achtung erfreute, kam er verhältnissmässig jung in eine Stellung, welche die erste in diesem Fache in Deutschland war, und lebte unter sehr günstigen äusseren Lebensbedingungen bis in sein hohes Alter verehrt und geliebt von Allen, die ihn kannten, in einem grossen Familienkreise, welcher ihm nur Freude bereitete. Ausser dem Hinscheiden seiner Eltern und seiner älteren Schwester hatte er keinen Todesfall in seiner engeren Familie zu beklagen.

Im Jahre 1826 verheirathete er sich und trat hierdurch mit einer nach anderer Richtung hervorragenden Familie in Verbindung. Sein Schwiegervater, welcher einer alten Königsberger Kaufmannsfamilie angehörte, war der erste und reichste Kaufmann Königsbergs gewesen; sein Vermögen betrug mehrere Millionen Thaler. Im Jahre 1810 etwa wurden seine gesammten Speicher mit Inhalt durch eine grosse Feuersbrunst zerstört, und ihm blieb nichts als die Grundstücke, auf denen dieselben gestanden hatten. Aus Gram über den Verlust der Arbeit seines ganzen Lebens starb er bald nachher. Aus den Grundstücken wurde noch so viel gelöst, dass seine Kinder als recht wohlhabend gelten konnten.

Diejenigen von Mitscherlichs Schwägern, welche Waffen tragen konnten, drei an der Zahl, zogen als Freiwillige in die Freiheitskriege, und Alle kamen, mit dem Eisernen Kreuz geschmückt, gesund aus dem

Felde zurück. Der Aelteste, Friccius, welcher bereits Assessor war und Frau und zwei Kinder hatte, wurde Major des Königsberger Landwehr-Bataillons, welches sich in diesem Kriege so vielfach rühmlich auszeichnete. Dieses Bataillon mit seinem Major Friccius an der Spitze, drang zuerst nach Erstürmung des Grimmaischen Thores in Leipzig ein und trug zur glücklichen Entscheidung der Schlacht bei Leipzig wesentlich bei. An der Stelle, wo die heldenmüthige Erstürmung unter furchtbarem Verlust stattfand, wurde beim 50jährigen Gedenktag der Völkerschlacht Friccius ein Denkmal gesetzt. Durch das Eiserne Kreuz erster Klasse wurde sein Verdienst anerkannt. Von den ursprünglich Ausgezogenen des Bataillons kehrte ausser Friccius nur eine verhältnissmässig geringe Zahl aus dem Kriege zurück. Durch eine Tochter von Friccius wurde Mitscherlich noch Oheim des Mitbegründers der Bakteriologie, des berühmten Ehrenberg.

Mitscherlichs Frau, mit der er in glücklicher Ehe lebte (besonders sind die Briefe an Berzelius hiervon erfüllt), ergänzte Mitscherlichs Charakter in mancher Hinsicht glücklich. Während er, wie oben angeführt, keine Geldopfer scheute, um in seiner Wissenschaft zu wirken, und besonders noch durch geognostische Reisen stets grössere Mittel gebrauchte, so wusste seine Frau durch Sparsamkeit im Hause diese grossen Ausgaben wieder auszugleichen.

Sie schenkte ihm sechs Kinder, welche kaum je krank waren und ihm nur Freude bereitet haben. Er hatte das besondere Glück, dass sich seine Töchter ganz nach seinen Wünschen verheiratheten. Mit besonderem Stolz pflegte er von seinen Schwiegersöhnen, dem schon damals durch hochbedeutende Arbeiten bekannten Professor der Physik G. Wiedemann, und dem nicht minder hervorragenden Professor der Chirurgie W. Busch in Bonn, zu sprechen. Auch erlebte er es zu seiner Freude noch, dass zwei seiner Söhne sich in Berlin habilitirten, sein zweiter Sohn Alfred für Chirurgie, und sein jüngster Sohn Alexander, der Verfasser dieser Schrift, für Chemie.

Jetzt, an Mitscherlichs hundertjährigem Geburtstage, leben zusammen nahezu 50 Kinder und Kindeskinder, meist in den glücklichsten Verhältnissen.

Eigentliche Sorge hat Mitscherlich wohl nie kennen gelernt. Er selbst hatte freilich nicht das volle Bewusstsein seines Glückes.

Mitscherlich war überaus empfindlich; er konnte durch eine nicht böse gemeinte Bemerkung sehr tief verletzt werden und vergass schwer eine solche Kränkung; dies war der Grund, dass er sich von vielen ihm ursprünglich Befreundeten zurückzog, die ihm dann später zuweilen feindlich gegenübertraten; hierzu kam noch, dass er von vielen,

besonders näheren Kollegen seiner angesehenen Stellung und seiner allseitigen Erfolge wegen beneidet und auf das Heftigste angegriffen wurde. Eine Angelegenheit war es namentlich, welche er bis in sein spätes Alter nicht vergessen konnte und die ihn mit Bitterkeit erfüllte.

Von einem hervorragenden Gelehrten erschienen nämlich Artikel, bei deren Abfassung Neid und Missgunst eine grosse Rolle gespielt haben, obgleich in denselben die Gefühle der Freundschaft wiederholt hervorgehoben wurden (s. hierüber Annalen der Pharmacie, Bd. IX. 1834, S. 51, Z. 14 bis 18 und S. 56, Z. 5 bis 10). Dass aber nicht Freundschaft, sondern Feindschaft diese Artikel veranlasst hat, geht aus dem Briefwechsel zwischen Liebig und Wöhler hervor (s. Justus Liebigs und Friedrich Wöhlers Briefwechsel. Braunschweig 1888, I. Bd. S. 79 bis 81).

Mitscherlich, der den höchsten Widerwillen gegen eine solche Kampfesweise hatte, schrieb in dieser Angelegenheit an seine Freunde, vornehmlich an Berzelius. Er war zweifelhaft, ob er auf diese Angriffe antworten sollte. Berzelius schreibt am 8. Juli 1834 hierüber an Mitscherlich „habe ich aus seinen Urtheilen in unserer Korrespondenz anlässlich X.s (des betreffenden Gelehrten) höchst tadelnswerthen Artikeln gegen Dich gesehen. Dein Vorsatz, diese Artikel nicht zu beantworten, ist vollkommen richtig; denn dies ist die einzige würdige Behandlung derselben und zugleich die meist demüthigende aller Antworten. Es thut mir herzlich leid, dass X., der ein recht liebenswürdiger Mensch ist, sich in einem solchen wissenschaftlichen Fieber befinden soll. Er hat meine ziemlich ernsten Vorstellungen mit der grössten Freundlichkeit aufgenommen, mir aber nur zu beweisen gesucht, dass er recht thue.“

Auf einen erneuten Angriff desselben Gelehrten schrieb Berzelius am 3. September 1841:

„Mit Deinem Vorsatz, anlässlich X.s Schrift über den Zustand des chemischen Unterrichtes in Preussen etwas zu schreiben, bin ich nicht recht zufrieden. Obschon ich davon überzeugt bin, dass das, was Du anführen wirst, klug, wahr und würdig sein wird, so betrachte ich ein öffentliches Zugeständniss, dass man die schrift gelesen hat, doch als eine zu grosse Ehre für ihren Verfasser, die um so grösser ist, wenn man durchscheinen lässt, dass seine Schrift eine Widerlegung verdient. Glaube mir, dass einen Verfasser solcher Schriften nichts mehr grämt, als zu erfahren, dass ihnen Niemand Beachtung schenkt, denn in einer Behandlung derselben mit Stillschweigen liegt eine viel härtere Widerlegung, als sie durch Worte zu erreichen ist. X.s wenig wohlbedachte Ausfälle gegen Zeise, Hess, Fritsche, Laurent u. A.

haben Allem, was er in dieser Hinsicht geschrieben hat oder schreiben wird, die Spitze abgebrochen. Er selbst ist der unter allem diesen am meisten Leidende. Wenn Du meinem Rathe folgst, so lässt Du ihn in Ruhe. Die Bahn, die er sich jetzt bricht, und auf der er mehr Geist und praktische Erfindung als Gedankentiefe entwickelt, füllt seinen Kopf mit Grillen, die ihn zu Grunde richten, denn er hat nicht die Kaltblütigkeit, Hiebe auszutheilen und hinzunehmen. Es thut mir leid um die vielen guten und sogar vortrefflichen Eigenschaften dieses Mannes; ich stehe mit ihm in Briefwechsel und gebe ihm oft ernste Ermahnungen, von denen ich finde, dass sie ihn zuweilen ergreifen und beleidigen, doch wird es immer wieder gut zwischen uns. Es ist sein Unglück, dass der Teufel in ihn fährt, sobald er die Feder in die Hand nimmt; denn in Rede und Antwort ist er ein recht liebenswürdiger Mensch. — Nun hat er in seinen Kopf bekommen, Reformator der organischen Chemie zu werden, merkt aber dabei nicht, dass sich mit der geringen Erfahrung, die uns die Arbeiten zweier Dezennien schenken konnten, in dieser Hinsicht nichts ausrichten lässt."

Weiter schreibt Berzelius am 9. August 1843:

„Du hast wahrscheinlich aus den Journalen gesehen, dass ich mit X. in Streit gerathen bin. Ich habe ihm lange in privaten Briefen zu zeigen gesucht, dass der Weg, den er in den letzten Jahren eingeschlagen hat, ihn auf Abwege führt, dies sowohl in Bezug auf die Wissenschaft als hinsichtlich seines persönlichen Ansehens. Er hat meine freundschaftlichen Rathschläge aber als einen Ausdruck von Neid über sein wachsendes Ansehen aufgefasst, und seine Antworten sind mehr und mehr grob und schliesslich ganz unverschämt geworden. Seine neueren Schriften haben in mir die Befürchtung erweckt, dass seine übertriebene Eigenliebe, worin er vielleicht von Niemand übertroffen wird, durch den Widerstand den er gefunden hat, bis zu einem gewissen Grade seinen Verstand getrübt hat; denn mit gesunder Vernunft kann schwerlich ein Mensch von sich selbst solche Sachen bezüglich seines Eigenlobes schreiben und drucken, womit er uns nun seit ein paar Jahren beschenkt hat. Es thut mir wirklich leid um den armen Kerl; ich kann es aber unmöglich bleiben lassen, es zu verhindern zu suchen, dass er Andere in seine Tollheit hineinreisst, denn es ist eigenthümlich zu sehen, wie sehr seine wissenschaftlichen Träumereien bei Halbgelehrten Wurzel fassen, obschon sie einen unglaublichen Mangel an Studien über die Gegenstände an den Tag legen, die er behandelt."

Die von Berzelius erwähnte Schrift war von ihrem Verfasser an alle Fachleute und Viele, die sich für die Sache interessirten, geschickt worden, und der Kenntniss derselben kann es allein zu danken sein,

dass vor Kurzem in einer grossen Berliner Versammlung über das frühere chemische Studium in Preussen abfällig geurtheilt wurde. Es wurde also der Inhalt dieser Abhandlung als wahr angesehen.

In Mitscherlichs Hause herrschte stets, unter Leitung von Mitscherlichs höchst liebenswürdiger Frau, ein reger Verkehr. Es war in der ersten Zeit ein Mittelpunkt für die naturwissenschaftlichen Forscher und später namentlich für die Geologen, denen Mitscherlich seine Untersuchungen und Arbeiten über die Eifel u. s. w. in kleinem Kreise vortrug.

Auch einem Theil seiner Zuhörer bot Mitscherlich eine höchst angenehme Geselligkeit. Hierüber geht dem Verfasser von einem alten Freunde des Hauses nachfolgende Mittheilung zu:

„Mit seltener Gastfreiheit bot Mitscherlich den jungen Studirenden in seinem Hause eine heitere, von wissenschaftlichem Streben getragene Geselligkeit, an welche sich Alle, welche dieselbe genossen haben, dankbar zurückerinnern. Seine vielseitigen Arbeiten gestatteten es ihm nicht immer, an ihr theilzunehmen, so oft es aber geschah, belebte er die Unterhaltung durch interessante wissenschaftliche Mittheilungen, und ebenso durch klare, verständige, aber fast nie polemische Urtheile über Persönlichkeiten und allgemein menschliche Verhältnisse, welche bei dem vornehmen Eindrucke, den seine ganze Erscheinung machte, von seinen jüngeren Zuhörern stets mit achtungsvoller Aufmerksamkeit angehört wurden."

Aus vielen Briefen, die sich im Nachlasse von Mitscherlich befinden, geht hervor, dass er in freundschaftlichem Verhältniss zu den bedeutendsten Forschern auf naturwissenschaftlichem Gebiete der damaligen Zeit gestanden hat, so z. B. mit Wöhler, Löwig, Schönbein, Bunsen, Gmelin, Oerstedt, Döbereiner, Graham, Schweigger, Geiger, Boussingault, Dumas, Pelouze, Gay-Lussac, Davy, Faraday, H. Rose, Liebig, Alex. Braun, Andrews, Bessel, Haidinger, Lyell, Brücke, Martius, Kobell u. s. w.

Die innige Freundschaft mit vier Männern verschönte das Leben Mitscherlichs. Es waren dies Berzelius, Alexander v. Humboldt, der berühmte Mineraloge Gustav Rose aus der bekannten Chemikerfamilie und sein Bruder C. G. Mitscherlich.

Das Verhältniss zu Berzelius entspann sich, wie schon früher geschildert, dadurch, dass Mitscherlich der Schüler von Berzelius wurde. Die hierdurch angebahnte Freundschaft wurde fortgesetzt durch Besuche, welche ab und zu Berzelius in Berlin und Mitscherlich in Stockholm machte, und auch durch gemeinschaftliche Reisen.

Während Mitscherlich mit seinen anderen Freunden nur einen geringen Briefwechsel pflegte, ist sein Briefwechsel mit Berzelius und Humboldt ein ausgedehnter gewesen. Mitscherlich war sehr schwer dazu zu bringen, Briefe zu schreiben, und er bemerkt selbst einmal in einem Briefe an Berzelius (vom 25. Dezember 1825), dass zu einer Reise nach Stockholm sich zu entschliessen ihm nicht mehr Mühe koste als einen Brief dahin zu schreiben. Leider konnte aber auch von den Briefen, welche Mitscherlich geschrieben hat, der Herausgeber nur die Briefe an Berzelius sich verschaffen, und es ist ihm bis jetzt nicht einmal möglich gewesen, die an Humboldt gerichteten Briefe zu bekommen. Er musste sich deshalb auf die Veröffentlichung des Briefwechsels mit Berzelius, welcher bald folgen wird, beschränken, welcher jedoch eine Fülle von interessanten und wichtigen Mittheilungen enthält. Einige Stellen aus Briefen, welche Aufschlüsse über Mitscherlich geben und Einiges von grösserem Interesse enthalten, folgen hier.

Am 16. Januar 1824 schreibt Mitscherlich an Berzelius aus Paris:

„Ich habe hier keine günstige Periode getroffen; ein grosser Theil der hiesigen Gelehrten, die in der Chemie eine glänzende Rolle spielen könnten, sind durch ihre häuslichen Verhältnisse für immer für die Wissenschaft verloren. Gay-Lussac beschäftigt sich seit mehreren Jahren nur mit ökonomischen Spekulationen, und zwar insbesondere mit der Anlage einer Fabrik für Instruments de Précision (Thermometer, Alkoholometer u. s. w.); . . . sein Laboratorium habe ich noch nicht gesehen und werde es wohl kaum sehen, da er es ungern zeigt. In wissenschaftlicher Hinsicht ist mir seine Bekanntschaft ohne Nutzen, da ich ihn nicht arbeiten sehe und es ganz unmöglich ist, mit ihm über wissenschaftliche Gegenstände so zu sprechen, dass man aus dem Gespräche etwas lernen könnte . . . Arago sehe ich häufig; Alles, was ich nur wünschen kann, hat er mir angeboten, und ich bin recht froh über seine persönliche Bekanntschaft. . . . Dulong hat mich ganz als Deinen Freund aufgenommen; ich fühle mich recht glücklich in seiner Gesellschaft. . . . Biot ist seit einiger Zeit von seinem Landgute in die Stadt zurückgekehrt; ich besuchte ihn gleich, er nahm mich sehr freundschaftlich auf, erbot sich, mir alle optischen Versuche zu zeigen, die ich nur zu sehen wünsche, und bestimmte mir gleich einen Tag, an dem wir anfangen wollten; einige Tage nachher lässt er sich entschuldigen und bittet mich zum Mittagessen; ich sehe ihn hernach bei Thénard, wo er mich kaum wiedererkennt; ich esse bei ihm, und er spricht kaum mit mir und entschuldigt sich, dass er alle seine Instrumente auf dem Lande gelassen hat. Einige Tage nachher lud er mich wieder ein und ist ganz unendlich zuvorkommend. Ich weiss recht gut, dass mein etwas

näheres Verhältniss mit Arago und Fresnel daran schuld ist, und ich gebe die Hoffnung ganz auf, wissenschaftliche Hülfsmittel durch ihn zu erhalten. Mir ist es nur sehr schmerzlich, mich so in meinen Hoffnungen betrogen zu sehen; ich hatte mich sehr auf Biots Bekanntschaft gefreut. Er lebt hier fast mit allen Gelehrten gespannt und besucht das Institut nicht mehr, seitdem Fourier Sekretär geworden ist. Fresnel hat mir sehr viele Freundschaft erwiesen, ich sehe ihn sehr häufig. . . . Von den Chemikern sehe ich Berthier am meisten; er ist bei Weitem am freundschaftlichsten, wenn ich Thénard ausnehme; ich besuche ihn sehr häufig in seinem Laboratorium. Sonst habe ich noch Keinen im Laboratorium getroffen und ich glaube auch kaum, dass ich diese Einrichtungen hier sehen werde. Nach den Erkundigungen, die ich bisher gemacht habe, und den Einrichtungen, die ich gelegentlich gesehen habe, zu urtheilen, habe ich viele Ursache, froh zu sein, dass ich bei Dir so reichlich mit Hülfsmitteln versehen worden bin, dass ich, was Genauigkeit der Analyse und der chemischen Untersuchungen anbetrifft, auch von hier nichts Neues mitnehmen kann. Ich habe mich sehr gewundert, dass keiner von den hiesigen Chemikern Deinen Aufenthalt mehr benutzt hat, und dass ihnen so viele Hülfsmittel fehlen und zwar so gewöhnliche, die bei jeder analytischen Arbeit vorkommen. Thénard sehe ich sehr häufig; er hat mir schon viele Dienste erzeigt und ist ausserordentlich freundschaftlich.“

Am 25. Juli 1825 schreibt Mitscherlich an Berzelius:

„Ich habe ein recht unglückliches Jahr zugebracht; ich habe gewiss wenig vom Staate erwartet, aber auch Alles schlug mir fehl, und ich hätte mich fast gezwungen gesehen, Berlin zu verlassen und den angenehmsten Theil meiner Thätigkeit und das Glück meines Lebens aufzugeben. Buch, Seebeck und Weiss haben alles Mögliche gethan, um mir meine Lage zu erschweren, doch habe ich jetzt bestimmtere Hoffnungen, dass, da der Minister selbst sich für mich interessirt, und Rudolphi, Link u. A. die zu meiner Partei gehören, für mich thätig sind, meine Lage hier so günstig werden wird, dass ich meine Einrichtungen und mein Laboratorium in dem Zustande so erhalten kann, wie ich es eingerichtet habe. Mit meiner literarischen Lage in Deutschland geht es ebenso; ich habe, ohne im Mindesten etwas dazu beigetragen zu haben, sehr viele Feinde. Mit meinen Vorlesungen bin ich recht zufrieden; ich habe über hundert Zuhörer und ich sehe, dass das Interesse für diese Wissenschaft von Jahr zu Jahr wächst.“

Aus Brief vom 16. Juni 1831:

„Der Winter ist für mich recht traurig vergangen; ich war manchmal für den Ausgang meines Unwohlseins sehr ernstlich besorgt; der Gesichtsschmerz hat zwar ganz nachgelassen, dafür tritt aber häufig ein

Gefühl von Angst und Schmerz in der Augengegend, verbunden mit einem höchst unangenehmen Gefühl von Druck im Vorderkopf und eine so deprimirte Stimmung ein, dass ich mich sehr unglücklich auch bei unbedeutenderen Veranlassungen fühle. Erkältungen, jeder Verdruss und eine angestrengte geistige Beschäftigung bringt mich, wenn ich eben anfange, mich zu erholen, gleich in meinen vorigen Zustand wieder zurück; alles, was mir Freude macht, und eine fortdauernde leichte Beschäftigung macht mich gesund. Ich habe mich nie wohler gefunden als an den Tagen, an welchen ich Briefe von Dir erhielt, in denen ich in jeder Zeile die innige Freundschaft wiedererkenne, die ich von Dir so wenig hoffen durfte und bei keinem meiner hiesigen Freunde, von denen ich sie erwarten konnte, gefunden habe. Am meisten trägt zu meinem Unwohlsein bei, dass ich für jeden angenehmen oder betrübenden Eindruck zu empfänglich bin und dass es mir sehr schwer wird, ihn wieder zu verwischen. Im letzten halben Jahre hat es mir nicht an einer Menge solch unangenehmer Eindrücke gefehlt. Das Verhältniss zu H. Rose ist mir dadurch sehr viel unangenehmer geworden, dass ihn viele Leute, wie Weiss z. B. und Buch, welche nie eine Gelegenheit vorübergehen lassen, mir wehe zu thun, wie ich voraussetze ohne sein Wissen, benutzen, um mich zu kränken. Ich habe mich von allen Verhältnissen, wo etwas von der Art stattfinden kann, zurückgezogen, besonders von der Akademie. Beim Ministerium, wo die persönlichen Rücksichten weniger eintreten, bin ich mit meinen Wünschen glücklicher gewesen, so dass mir das Haus, welches ich bewohne, ganz für die Chemie wird eingeräumt werden.“

Aus Brief vom 22. Dezember 1831.

„Von meinem rheumatischen Uebel bin ich vollständig geheilt, woran wahrscheinlich die Abwesenheit aus dem Laboratorium, die freie Luft, in welcher ich fortwährend gelebt habe, und eine zweckmässige Kleidung schuld ist. Meine Nervenreizbarkeit hat sich zwar vermindert, ist aber doch bei Weitem noch nicht so gehoben, wie ich wünsche. Ich hoffe, dass der Aufenthalt hier (Heidelberg), wo ich ganz ruhig und in sehr angenehmen freundlichen Verhältnissen lebe, für mich noch sehr wohlthätig nachwirken wird.“

Kurze Zeit nachdem Mitscherlich nach Berlin gekommen war, wurde er mit Alexander v. Humboldt bekannt. Aus dieser Bekanntschaft entwickelte sich allmählich durch die steten Berührungen auf wissenschaftlichem Gebiete ein näheres Freundschaftsverhältniss. Humboldt, welcher sehr wenig experimentirte, hatte sehr häufig verschiedene Fragen an Mitscherlich zu stellen, welche einen stets fortdauernden Verkehr beider Männer zur Folge hatten. Mitscherlich war stets der

Belehrende, während Humboldt die so gewonnenen Kenntnisse in seinen Werken verwerthete. Eine Folge dieses freundschaftlichen Verhältnisses war weiter der grosse Einfluss, welchen Mitscherlich durch Humboldt auf die Besetzung der Professuren an den deutschen Hochschulen gewann. Hierüber geben die hinterlassenen Papiere Mitscherlichs Aufschluss. Gar mancher Professor an preussischen Hochschulen verdankte seine Stellung Mitscherlichs Befürwortung.

Bald nachdem Mitscherlich sich in Berlin habilitirt hatte, machte er die Bekanntschaft der damals noch sehr jungen Brüder Gustav und Heinrich Rose. Vornehmlich fühlten sich Gustav Rose und Mitscherlich zu einander hingezogen, während die nahen Beziehungen zu Heinrich Rose, dem späteren bekannten analytischen Chemiker, sich allmählich lockerten und durch Anstiften Uebelwollender zuletzt sogar in volle Entfremdung übergingen. Dagegen darf wohl das Verhältniss zwischen Gustav Rose und Mitscherlich als ein ideales bezeichnet werden. Das innige Freundschaftsband hat nahe an 45 Jahre gewährt, und bei den beiden Charakteren, welche gleich offen und ehrlich sich gaben, war auch eine Entfremdung schwer denkbar. Nicht allein persönliche Freundschaft, sondern auch die Freundschaft der Familien und das gleiche Streben in der Wissenschaft verband beide Männer. Rose, der bis ins Kleine gehende, unendlich sorgfältige, mit dem ausdauerndsten Fleiss arbeitende Forscher, der mehr den engeren Gesichtskreis im Auge hatte, während Mitscherlich mit seinem weiten Blick mehr die grossen Fragen seiner Wissenschaft zu lösen bestrebt war.

Mitscherlichs einziger Bruder, welcher 12 Jahre jünger war wie er, wurde unter seiner ganz besonderen Leitung ausgebildet. C. G. Mitscherlich arbeitete später in seines Bruders Laboratorium und machte seine ersten wissenschaftlichen Arbeiten unter dessen Einfluss. Wohl nie wurde dieses brüderliche Verhältniss durch einen Misston getrübt, und dieser grossen gegenseitigen Zuneigung ist es wohl zu danken, dass der jüngere Bruder ehrenvolle Anerbietungen, nach anderen Universitäten als Professor zu gehen, ausschlug und die Berliner Universität ihn behielt.

Die Innigkeit dieses Verhältnisses der Brüder zu einander wurde wenn möglich noch erhöht durch die Verheirathung des jüngeren Bruders, an dessen Gattin der ältere Bruder mit grosser Liebe und Verehrung hing.

C. G. Mitscherlich wurde nach seiner Promovirung und Habilitirung Professor der Arzneimittellehre in Berlin und hat hier mit grossem Erfolge bis zu seinem im Jahre 1871 erfolgten Tode gewirkt. Ausser vielen kleinen wissenschaftlichen Arbeiten, hauptsächlich chemisch-physio-

logischen Inhalts, hat C. G. Mitscherlich ein bedeutendes Werk über die Arzneimittellehre verfasst. Er hat sich durch seine aufopferungsvolle Thätigkeit als praktischer Arzt die allseitige Achtung, Zuneigung und Dankbarkeit erworben, die noch viele Jahre nach seinem Tode fortlebten.

In den Herbstferien von 1861 ging Mitscherlich das letzte Mal zu wissenschaftlichen Zwecken nach der Eifel. Im Dezember 1861 bekam er die ersten Anfälle von Brustkrämpfen, sein Herzleiden vermehrte sich im Sommer 1862; mit Mühe beendete er die Vorlesungen. In den Herbstferien dieses Jahres ging er wohl wieder nach dem Rhein, doch nur zu einem ländlichen Aufenthalt in der Nähe von Bonn. Er erholte sich hier auch in der That so weit, dass er sehr gestärkt nach Berlin zurückkehrte und seine Wintervorlesungen beginnen konnte; doch war es ihm nicht möglich, sie lange fortzusetzen. Schon vierzehn Tage vor Weihnachten musste er sie aussetzen, um sie nie wieder anzufangen.

Im Frühjahr 1863 bezog er noch eine Sommerwohnung in Schöneberg bei Berlin, während sein jüngster Sohn Alexander, der sich inzwischen habilitirt hatte, seine Vorlesungen an der Universität hielt. Hier endete er am 28. August, morgens um 6½ Uhr, schmerzlos sein thatenreiches Leben im 69. Jahre.

Rose sagt im Verlauf und am Schluss seiner Lebensbeschreibung Mitscherlichs:

„Durch den Tod Eilhard Mitscherlichs hat die ganze wissenschaftliche Welt einen grossen unersetzlichen Verlust erlitten.

Sein Name wird aber fortleben in der Geschichte der Wissenschaft, die durch ihn Fortschritte in grösserem Maassstabe gemacht hat. Es giebt wenige Naturforscher, die eine solche Vielseitigkeit des Geistes mit einer so gründlichen Bildung vereinigten und bei einem solchen Talent der Beobachtung aus ihren Beobachtungen so folgenreiche Resultate zu ziehen verstanden."

Im Herbst 1891 traten auf Anregung des Herrn Direktor Professor Dr. Cochius in Berlin hervorragende Gelehrte und Schüler des Verstorbenen zusammen, um sein Andenken durch ein Denkmal in Berlin zu ehren. Von allen Seiten wurde beigesteuert, und voraussichtlich wird im Oktober 1894 die Enthüllung dieses Denkmals, das wahrscheinlich in der Nähe der Universität seinen Platz finden wird, vor sich gehen.

Möge das deutsche Volk sich auch den anderen Männern, welchen es seine hohe geistige Entwickelung und grösstentheils auch seinen Wohlstand verdankt, in gleicher Weise dankbar zeigen.

Aus

Briefen von Eilhard Mitscherlich

an

seinen Vater und seinen Schwager.

1816—1825.

Mit dem nachfolgenden Briefe, den Mitscherlich von Göttingen aus im Alter von 22 Jahren im Jahre 1816 bei Veranlassung der Verheirathung seiner Schwester mit dem Lehrer B. Minssen in Jever schrieb, beginnt der Briefwechsel mit seinem Vater und Schwager.

In Göttingen und Paris hatte Mitscherlich auf Veranlassung Schlossers, des berühmten Geschichtsforschers, Mitscherlichs väterlichen Freundes, die persische Sprache studirt und war mit Herausgabe eines persischen Werkes beschäftigt.*)

An B. Minssen. *Göttingen, 12. September 1816.*

Es schmerzt mich tief, so ganz allein dastehen zu müssen, und ich bin sehr traurig, so Wenige zu finden, an die ich mich recht anschliessen könnte, die die Individualität meines Charakters ertragen und denen sie gefällt. Ausser meinem Vater, meinen Geschwistern habe ich zu Hause Niemand, an diese bindet mich mein Blut und die alte Liebe. Die Anderen, mit denen ich früher zusammen lebte, von denen ich viele Theilnahme erfahren habe, wie ich sie wiedersah, war eine Scheidewand zwischen uns gezogen, und ihre Gleichgültigkeit und zuweilen ein Betragen, das noch mehr verrieth, war mir drückender, je mehr mich angenehme Erinnerungen an die für mich gestorbene Gestalt der Leute knüpften. So ging es mir zu Hause, so ist es mir hier gegangen und wo ich sonst war, und schon lange habe ich die Hoffnung aufgegeben, mir ein Verhältniss auch unter Fremden zu schaffen, wie ich es in meinem väterlichen Hause geniesse. . . . Ich verliess so früh mein väterliches Haus, und ich bin seit einer Reihe von Jahren, vielleicht zu empfänglich, so manchen äusseren Eindrücken ausgesetzt worden, ich habe so viele Verhältnisse durchlaufen, mein Studium war so mannigfaltig, so periodisch wechselnd, meine Tendenz im Leben so ungewöhnlich, dass ich fürchten muss, Ihnen nach den verschiedenen Bruchstücken aus den Perioden meines Lebens anders zu erscheinen, als ich es bin. . . . Was ich thun muss und worum ich Sie recht sehr bitte: sprechen Sie aufrichtig mit mir, schonen Sie meine Individualität nicht; ich ertrage ohne Schmerz jeden Reiz; Sie können mir nie zu viel sagen. . . .

*) Die durch kleineren Druck gekennzeichneten Stellen sind Bemerkungen des Herausgebers.

Meine äusseren Verhältnisse sind ziemlich gut, besser wie mein Vater sie anzusehen scheint. Unangenehm ist es mir nur, dass ich ihm noch einmal zur Last fallen muss. Den Druck der Geschichte der Ghuriden*) habe ich aufschieben müssen; man hat mir hier gerathen, um meine Absicht besser zu erreichen, eine französische Arbeit mit ihr zu verbinden; ich hatte schon früher über das orientalische Metrum gearbeitet; ich nehme diesen Gegenstand wieder auf und habe, was ich mir früher gesammelt, nach einem neuen System bearbeitet. Ich hoffe dies in diesen Tagen zu beendigen und werde dann gleich mit dem Druck beginnen. Zu gleicher Zeit oder etwas nachher, weil ich von Frankfurt und Berlin, wo mir der Herr Prof. Ideler den persischen Text vergleicht, noch Nachricht erwarte, werde ich mit dem Druck der Ghuriden anfangen. Ich werde sodann versuchen, eine Unterstützung zu einer Reise zu erhalten oder eine Anstellung im Orient; sollte mir dies misslingen, so muss ich versuchen, ein akademisches Amt oder eine vortheilhafte literarische Arbeit zu bekommen. Beides Letztere wird mir sehr leicht sein, wenn meine Arbeit gut ausfällt. Was dieses anbetrifft, so hat mein Vater darüber Schlossers Versicherung; ich glaube nicht, dass mein Vater mir meinen Unterhalt auf ein halbes Jahr, im Nothfall auf ein Vierteljahr abschlagen wird. Aus diesem Grunde würde ich auch jetzt nach Jever ungern gehen, und mein Vater wird, so lieb ich ihm bin, meine Anwesenheit nicht eher wünschen können, als bis ich gezeigt habe, dass ich seinen Hoffnungen entspreche. . . .

Von Göttingen reiste Mitscherlich nach Frankfurt zu Schlosser und schrieb auf seiner Reise in Marburg am 8. Januar 1817 einen Brief an seinen Vater.

. . . Der fortdauernde Regen zwang mich endlich, Post zu nehmen. Mit dieser bin ich hierher gereist. Das Wetter ist ein wenig besser, und ich verlasse sie wieder und gehe zu Fuss, die Kosten zu ersparen, nach Frankfurt. In drei Tagen bin ich dort, am vierten Tage schreibe ich Dir und gebe Dir über Alles Rechenschaft . . .

Meine Gesundheit ist stärker denn je, wenn ich nicht an einem ungeheuren Ueberschuss an Blut litte. Die fortdauernde Anstrengung, die mein Körper seit langer Zeit erlitt, hat ihm die Konstitution gegeben, die er jetzt hat.

An seinen Vater. *Frankfurt, 16. Januar 1817.*

. . . Du wünschest eine Anstellung auf einer Universität für mich, ich selbst eine Gelegenheit zur Reise, sei es durch eine Gesandtschaft oder auf eine andere Weise. Beides sind reelle und vortheilhafte Aussichten. Ich habe für beide Zwecke gearbeitet und Manches für den

*) Das persische Werk, das Mitscherlich herausgab.

meinigen versucht; meine Schuld war es nicht, dass Alles missglückte. Dabei habe ich aber Alles gethan, was dazu nöthig war, um auf einem literarischen Wege zur Professur zu gelangen. Mein Werk ist geendigt; ich habe genug persischen Text, um meine Kenntniss dieser Sprache zu zeigen, und genug neue historische Notizen, um ihm Eingang und Interesse bei der gelehrten Welt zu verschaffen. . . .

Auf Vorschläge, welche ihm sein Vater für seine Zukunft gemacht hatte, erwiderte Mitscherlich:

. . . Gesetzt, lieber Vater, ich bekomme in 6 bis 10 Jahren noch keine Professur, und der Fall ist möglich, soll ich hier so lange als Hofmeister ein verächtliches Leben hinschleppen, und in einem solchen Stande muss ich mich verachten, da ich mich nicht anders nach meinem Sinne als Diener vermiethen kann. . . .

Nun aber zu den Geldangelegenheiten. Du kennst mich, mein Vater, Du kannst Dich erkundigen, wo Du willst, und Alle werden Dir sagen, dass ich sparsam gelebt habe. Z. B. kannst Du mir Einen nennen, der mich in dem ganzen letzten Jahre Karten spielen sah, oder sonst etwas, was mir Geld gekostet hätte. . . .

An seinen Vater. *29. Januar 1817.*

. . . Ich habe meine Dissertation Schlossern übergeben, und wir haben den grössten Theil schon durchgenommen. Nach dieser Arbeit werde ich andere vornehmen, um mir meinen literarischen Ruf zu gründen, um mir soviel Geld als nöthig damit zu verdienen. So weit es also an mir lag, habe ich mir einen festen Punkt im Leben gesetzt; damit Du hier meinen Worten allein nicht traust, so frage Schlossern; da er die Verhältnisse, meine Kenntnisse und Arbeiten kennt, wird er leicht entscheiden können.

Da eine Anstellung mir nicht gleich wird, mir wenigstens noch jetzt nicht angeboten ist, und eben so gut 6 Monate als 6 Jahre aufgeschoben werden kann, so ist die Frage, was ich in der Zeit, bis ich eine Anstellung bekomme, anfangen soll, und zwar so, dass es mir und Dir am vortheilhaftesten ist. Wieviel ich gelernt habe, mögen meine Freunde entscheiden, und Du darfst sie nur fragen. Mir kommt es nur darauf an, wie ich so schnell als möglich Dich der Mühe überhebe, mich zu unterstützen. Ich könnte Dir sagen, ich will auf dieser oder jener Akademie lesen, dabei schreiben, dann würde ich vielleicht nur 300 Thaler jährlich gebrauchen; aber dies müsste doch bis zu meiner Anstellung dauern. Ich sehe, lieber Vater, keinen anderen Weg als den, den ich Dir vorgeschlagen habe, und zugleich sichere ich mir hier eine ehrenvolle und sorgenfreie Zukunft. Kommt eine Anstellung früher,

um so besser, ich nehme sie an; zugleich gebe ich mir alle Mühe, in Russland oder in England etwas für meine Sachen zu thun, und wenn ich dort zu etwas komme, so habe ich auch in Geldrücksicht viel mehr gewonnen, weil man mir nichts Geringes bieten kann.

Dass ich mehr gebraucht habe, darf Dich nicht wundern, mein Vater; ich habe einen Körper, der viel verlangt und war seit der Zeit, dass ich in Göttingen war, sehr froh, wenn ich nur soviel erhielt, als ich eben höchst nöthig hatte; denn ich wagte nicht mehr von Dir zu fordern.

An seinen Vater. *Frankfurt, 14. Februar 1817.*

. . . Ich mache jetzt zwei Versuche, ob ich zu einer Professur oder zur Reise kommen kann. Was das Erstere betrifft, so sind jetzt drei Professuren für Orientalia erledigt: eine in Heidelberg, eine in Jena, eine in Rostock. An jedem dieser Orte habe ich Bekannte; wo ich sie nicht habe, werde ich sie mir leicht machen. Ich schicke dort Exemplare hin und korrespondire mit den Bekannten, und ich werde bald sehen, ob man mich brauchen kann. Ferner schreibe ich dieser Tage noch nach London und bitte . . .*), mir Jemand von den Orientalisten zu nennen, der für eine orientalische Reise oder, was einerlei ist, mir eine Anstellung bei einer Gesandtschaft verschaffen kann. Diesem werde ich es**) dediciren; ferner werde ich mir dann von F Vorschrift ausbitten, auf welchem Wege ich am besten in England dazu kommen kann, mir womöglich einen offenen Brief geben zu lassen, diesen mit meinem Werke Blumenbach und meinem Onkel***) zeigen, und beide sodann bewegen, dass sie für mich thun, was sie können. Ferner, ich kenne sehr gut den Hofrath Thilenius, dieser hat mir versprochen, und ich kann mich auf sein Wort verlassen, mir die Korrespondenz der russischen Akademie zu verschaffen, und er selbst will auch den Hofrath Krug, den russischen Historiker, bewegen, sich für mich in meiner Angelegenheit zu verwenden. Alles, was daher in Russland zu thun ist, kann ich durch ihn; es ist der Thilenius, der mit Langsdorf die Reise um die Welt auf russische Kosten machte.

Der Professor G , der ein genauer Bekannter von Herrn v. Hammer, dem Vorsteher des orientalischen Gesandtschaftswesens in Wien ist, hat mich mit diesem in Verbindung gesetzt. Jene drei Orte, wo was für mich zu thun ist, sind mir zugänglich; für beide Seiten habe ich nun gesorgt: wenn meine Arbeit gedruckt ist, mag es sich entscheiden.

*) Name unleserlich.

**) Das persische Geschichtswerk.

***) Dem damals berühmten Philologen in Göttingen.

Ich habe viel Hoffnung und ziemlich sichere; doch gewiss ist es noch nicht; darum, lieber Vater, muss ich etwas haben, welches mir wenigstens noch zwei Jahre meine Existenz sichert.

Aber noch eins. Sprich davon zu keinem Menschen; denn Du kannst leicht denken, dass man mich, wenn ich Medizin studiren würde, nicht zum Professor Orientalium machen würde.

Meine Arbeiten mit Schlossern gehen hier rasch; mit 14 Bogen sind wir fertig, 10 restiren ungefähr noch; die werden auch bald beendigt werden . . .

Meine zweite Arbeit ist eine indische Geschichte; ich werde sie, wenn Du es mir zugestehst, neben der Medizin beendigen und mir damit wenigstens ein Viertel meines Unterhaltes erwerben; denn ich werde wohl für den Bogen 1 bis $1^1/_2$ Louisdor erhalten; daneben werde ich an Journalen und sonstwo etwas arbeiten und mir etwas zu erwerben suchen.

Inzwischen ging Mitscherlich nach Göttingen, um Medizin zu studiren.

An B. Minssen. *Göttingen, 15. September 1817.*

Diesen Augenblick habe ich ein unbedeutendes Fieber, welches mir zwar das Arbeiten nicht untersagt, besonders die chemischen Untersuchungen, aber mir meine Unterhaltung mit Ihnen um so unangenehmer macht, je mehr alle unsere Verbindungen und gemeinsames Interesse uns schmerzlich affiziren müssen. Ich lebe hier sehr traurig; der grösste Theil meiner Aussichten ist dahin. Ich hatte mich geirrt und ich bin gezwungen, zu Dingen zurückzukehren, die ich vor vielen Jahren hätte vollenden sollen, und jeder Tag lässt es mich schmerzlich empfinden, dass ich eine Carriere im Leben verfehlt habe, die bei den Aufopferungen, die mein Vater für mich gemacht hat, und bei meinen eigenen Anstrengungen auch bei sehr glücklichen Umständen und durch so viele mir günstige, sowohl in der Medizin als in der Jurisprudenz, eine mehr als mittelmässige gewesen wäre, und ich sähe mich ganz à mon aise und stände auf einem Punkt, wohin ich wohl jetzt erst kommen werde.

Die Vorbereitungsstudien zur Medizin habe ich, obwohl ich viel länger in Frankfurt war, als ich erwarten durfte, grösstentheils beendigt und kann in den Ferien, in denen ich unter Strohmeyers Aufsicht arbeite, nicht allein den Rest noch hinzufügen, sondern ich hoffe auch manche eigene Untersuchungen anzustellen, die der Bekanntmachung werth sind. Im Winter nehme ich Anatomie und Physiologie und einige andere unbedeutende Sachen vor; fahre ich so fort, so kann ich in $1^1/_2$ Jahr von Michaelis an vollständig fertig sein. Göttingen, obgleich es mir im höchsten Grade verhasst ist, kann ich nicht vor Ostern ver-

lassen, besonders weil meine Geschichte nicht vor Weihnachten gedruckt sein wird; die Presse ist in Leipzig besetzt und bis sie wieder leer wird, muss ich warten. Vor Ostern kann ich auf nichts, was für meine äusseren Verhältnisse vortheilhafte Veränderungen hervorbringen könnte, rechnen. In Russland will ich von hier und Berlin aus, was für meine Aussichten vortheilhaft ist, in Bewegung zu setzen suchen und dabei hoffe ich sehr auf den Herzog von Oldenburg, dem ich meine Arbeit dediciren will. Richte ich dort nichts aus und in England auch nichts, so will ich versuchen, ob ich vielleicht eine Professur in der Chemie und den Naturwissenschaften erhalte. Sollte auch dies mir misslingen, so will ich, wenn ich ausstudirt habe, eine Anstellung an irgend einem Hospital suchen, um so weiter zu kommen. Sollte ich auch hierin nicht glücklich sein, so gehe ich nach Neuende;*) und vielleicht zeigt sich im Laufe der Zeit mir Manches, wodurch ich dann wieder von dort aus weiter kommen kann. Wäre nicht gerade Jever der Ort, der mich von allen Verbindungen abschliesst, wo ich gerade die allerschlechteste Aussicht habe, ich würde auch unter leidlichen Hoffnungen so gerne wieder zurückkehren; denn wo Charakter und Blut verbindet, nur da kann gegenseitige Liebe existiren, und ohne diese hat das Leben wenig Reiz, und oh, wie traurig muss mir ein jeder Gedanke an mein Vaterland sein, wo ich die einzige Freundin meiner Kinderjahre verloren habe . . .

In einem Brief aus Göttingen vom 22. Januar 1818 hofft Mitscherlich, das medicinische Studium, welchem er sich mit der grössten Energie widmete, in einem Jahre so weit zu beenden, um das Examen in Berlin zu bestehen und eine Stellung als Schiffsarzt in britischen Diensten nach Ostindien zu erhalten, freilich nur mit monatlich 13 Thalern Gehalt, aber selbstverständlich mit voller Verpflegung.

Bis zu diesem Examen hat er 5000 Thaler reichlich für seine Studien aufgewendet. Er schätzt die Zeit, welche er für die Sprachstudien verwendet hat, zwei bis drei Jahre, für eine vollständig verlorene. Diese Sprachstudien sind, wie aus verschiedenen Andeutungen hervorgeht, durch Schlossers Einfluss von Mitscherlich aufgenommen worden; er bedauert sehr den Verlust dieser Zeit.

An B. Minssen. *Göttingen, 1. März 1818.*

. . . Ich gehe mit dem Herrn Professor Lehmann nach Berlin, der dort viele Verbindungen hat, und noch mehr Verbindungen durch seinen jetzigen ausgezeichneten Ruf erhalten hat, und darf, da ich hier sein engster Freund war, in jeder Rücksicht auf ihn rechnen. . .

Durch Anatomie, Physiologie, Chemie und Chirurgie habe ich mich glücklich durchgeschlagen und jetzt arbeite ich an der allgemeinen

*) Dem Wohnorte seines Vaters.

und speziellen Therapie; ich werde gleich in Berlin die Charité besuchen und die übrigen Anstalten, den ersten Monat als Auskultant, den folgenden gleich als Praktikant. Mit dem Drucke meines persischen Werkes geht es zu meinem höchsten Verdrusse langsam; ich schreibe Briefe über Briefe vergebens nach Frankfurt. Uebrigens habe ich die Orientalia in der letzten Zeit gar nicht wieder berührt und werde sie, bevor ich nicht allein ganz fest in der Medizin, sondern auch im Leben, nicht wieder anrühren; desto mehr liegen mir, und sollen mir späterhin am Herzen liegen die Dinge, die mir für meine Carriere als Mediziner und besonders um einen Platz zu erhalten, nützlich sind. Erhalte ich hier nur einige Luft, woran ich fast verzweifle, nur ein paar Tage, so schreibe ich eine chemische Abhandlung über die Verbindung der Oxyde mit den Metallen, die mir eine Stelle als Mitglied der naturwissenschaftlichen Gesellschaft verschaffen kann, die, wenn sie auch kein Geld giebt, mir Ansprüche giebt. Eine andere Abhandlung über die Süsswasserbildungen will ich in ähnlicher Absicht für Halle schreiben, doch ich zweifle sehr, ob ich Zeit haben werde. Sie wissen, mein Bruder, dass ich eigentlich mit dem Dezember das eigentliche medizinische Studium begonnen habe, und nun soll ich im sechsten Monate schon als Praktikant, ohne mich zu kompromittiren, auftreten. Uebrigens ist es mir lieb, dass ich gezwungen war, so rasch und angestrengt meine Studien zu betreiben; ich übersehe den Zusammenhang leichter und der schnelle Fortgang giebt mir mehr Lust und Muth; in Berlin ist freilich noch das Schwerste zu thun, doch auch das wird sich finden.

An Minssen. *Göttingen, 5. April 1818.*

... Was mir im höchsten Grade unangenehm war, ist, dass der Professor Lehmann ohne mich nach Halle und Berlin gereist ist; es war ihm durchaus unmöglich, sich hier länger aufzuhalten. . .

Was meine weiteren Pläne anbetrifft, so will ich Ihnen dies bestimmt sagen, aber ich bitte, es meinem Vater zu verschweigen, dass ich gleich in den ersten Monaten, wenn es mir nur auf irgend eine Weise gerathen wird, um eine Professur der Chemie — es sind jetzt zwei in Preussen vakant — anhalten werde; eine Carriere, die mir gleich Auskommen und eine reiche Zukunft verspricht.

An Minssen. *Göttingen, 15. April 1818.*

Soeben erhalte ich einen Brief von meinem Freunde, dem Herrn Professor Lehmann aus Berlin; er hatte versprochen, sich für mich über die Professur der Chemie in Halle Erkundigungen einzuziehen und mich den Leuten dort zu empfehlen. Er hat sein Versprechen mit der Pünktlichkeit erfüllt, die ich an ihm schon lange Zeit kenne; ich weiss

keinen besseren Gebrauch von diesem Briefe zu machen, als dass ich ihn Ihnen beilege, damit Sie sehen, dass ich keineswegs meine Angelegenheiten mit Schläfrigkeit betrieben habe. . .

. . . Sobald ich hier die Summe erhalten habe, die ich genöthigt war, in meinem letzten Briefe von meinem Vater zu fordern, reise ich von hier nach Halle; die Professur der Chemie hat dort Kastner, dieser geht nach Bonn; es existirt durchaus kein Chemiker, den man für Halle nehmen könnte; ich lege eine Abhandlung über eine Verbindung der Metalle mit dem Stickstoff, die ich entdeckt habe, der Gesellschaft der naturforschenden Freunde in Halle vor, die mich zu ihrem Mitgliede ernannt hat; und dann gehe ich den fünften Tag nach meiner Ankunft nach Berlin; die Besetzung der Stelle in Halle hängt grossentheils von Sprengel, einem intimen Freunde meines Lehmanns, ab; es ist die Frage, wie ich ihm gefalle; er wird mir dann an Altenstein, unter dem die Universitäten stehen, eine Empfehlung geben, die ich, wenn sie dringend ist, schon als eine Anstellung ansehen kann, weil er dort Alles gilt. Dass die Professur mir eine der brillantesten Carrieren öffnet, brauche ich Ihnen nicht zu sagen, da sie mir im preussischen Staat für viele andere Stellen Ansprüche giebt. Eilen muss ich deswegen so ausserordentlich, weil gleich nach Hardenbergs Ankunft in Berlin die Besetzug der Stellen vor sich gehen wird, und wie ich höre, so ist Hardenberg schon dort angekommen. . .

Was das Diplom, dessen Lehmann erwähnt, betrifft, so ist es die Ernennung zum Mitglied der Gesellschaft in Halle. . .

An Minssen. *Berlin, 12. Mai 1818.*

. . . Von Göttingen ging ich am 1. dieses Monats ab; am dritten Tage war ich in Halle, besuchte die Freunde meines Lehmanns, zuerst den Professor Germer, dann Sprengel, Kastner und Nitzsch etc. Alle kannten mich ziemlich genau durch Lehmanns Empfehlung; bei Sprengel musste ich wohnen. Es war dies also Alles, was ich erwarten durfte; ebenso gütig nahm mich Kastner auf. . .

. . . Kastner gab mir Empfehlungsbillete an die meisten der hiesigen Professoren mit, eine bedeutendere aber an Nicolovius, der hier die Professoren macht; eine andere erhielt ich von Sprengel an den Minister v. Altenstein. Kastner bat mich, doch meine chemischen Beobachtungen für sein Journal der Pharmacie ihm zu geben; von Kastner hängt die Besetzung der Professur in Halle grossentheils ab; dies Letztere war mir noch ein mehr überzeugender Beweis, wie sehr er mich zu befördern wünscht. Sprengel sagte mir ganz bestimmt: es wird mein und aller braven Leute in Halle Wunsch sein, Sie hier als Professor zu sehen; es ist hier Jemand (seinen Namen habe ich ver-

gessen), der in Berlin dies für sich durchzusetzen sucht, ein alter Mann, der nie etwas geleistet hat; unser erstes Bestreben muss daher sein, wenn wir für unser und der Universität Wohl sorgen wollen, dieses Menschen Absichten zu hintertreiben und die Ihrigen zu befördern zu suchen. Sein spezieller Rath war nun: hier eine kleine chemische Schrift auszuarbeiten und diese sodann drucken zu lassen, allenfalls dann noch zu disputiren und darauf würde sodann die Anstellung erfolgen; von Halle aus würde er alles Mögliche thun, um sie zu betreiben.

Soweit in Halle; dort hielt ich mich zwei Tage auf, ging am dritten nach Leipzig, wo ich bis zum Mittag des vierten mich aufhielt; an diesem Tage besuchte ich Gilbert, der dort Professor der Chemie und Physik ist und schon seit langer Zeit Annalen der Physik herausgiebt; er nahm mich sehr gütig auf, auch er bat mich, ihm theils Einiges von meinen Arbeiten mitzutheilen, theils, wenn ich sonst in fremden Journalen etwas für seine Annalen Brauchbares finden würde, ihm dieses mitzutheilen. Der Antrag zeugt von Zutrauen und ist ehrenvoll, für künftige Zeiten auch nicht ohne Nutzen in Rücksicht des Geldes.

Wie meine Sachen hier in Berlin stehen, darüber kann ich Ihnen, mein lieber Bruder, in diesem Briefe noch keine Nachricht geben; meine Aussichten übertreffen in jeder Hinsicht meine Erwartungen; nur habe ich noch nichts Bestimmtes, und das muss ich Ihnen geben, ehe ich wünschen darf, dass Sie meinem Vater meine ganze Lage vorlegen. In höchstens acht Tagen kann ich Ihnen etwas ganz Bestimmtes mittheilen, und dann, mein lieber Bruder, wünschte ich gern, dass Sie vielleicht mit meinem Vater persönlich meine Angelegenheiten überlegen möchten. Eine Anstellung darf ich wohl schwerlich vor Michaelis erwarten; von welcher Art diese sein wird, ist auch ungewiss, da man nur mit Kleinem anfangen muss; aber das ist gewiss, dass, wenn ich mit der Chemie es durchsetze, sie mir die schönste Carriere eröffnet. Man will mich hier halten und nicht nach Halle lassen, und dies würde meine Lage noch um Vieles verbessern; genug, ich werde Ihnen, sobald ich selbst meinen Weg mir sicherer bestimmen kann, sogleich Nachricht geben und dann meinem Vater recht weitläufig und ausführlich schreiben, und es soll mir für die viele Mühe, die ich mir hier geben muss, das die angenehmste Belohnung sein, dass ich unserem guten Vater eine recht grosse Freude machen kann; doch eher sagen Sie ihm nichts, denn ich möchte ihn ungern täuschen; seien Sie übrigens versichert, dass ich, so lange noch meine Lage ungewiss ist, nichts, was meine Medizin anbetrifft, versäumen werde; sobald sie aber sicherer wird, muss ich sie freilich ganz verlassen, und dies werden Sie in meinem künftigen Briefe hören.

An Minssen. *Berlin, 24. Mai 1818.*

Meine Angelegenheiten, die ich mit ebenso vielem Eifer und Freude betreibe als vorher meine orientalischen Gesuche mit Nachlässigkeit und Vertrauen auf Schlossern und Fremde, stehen so günstig als möglich, weil ich, was ich nicht thue und betreibe, sicher durch keine Fremden erhalte.

Einer Anstellung hier steht nichts im Wege, wenn ich durch eine Schrift meine Fähigkeit dokumentirt habe; eine gute Anstellung mit den ausgezeichnetsten Aussichten werde ich dann erhalten, wenn ich den Leuten hier bewiesen habe, dass ich ausser Kenntnissen einen guten Willen und ein verträgliches Gemüth habe, denn eine Partei jagt die andere. . . . Eng habe ich mich an Horkel angeschlossen, der mich durch meines Lehmanns Empfehlung und nachher durch meine Persönlichkeit lieb gewonnen hat. Er ist in der Akademie (Akademiker ist mehr als Professor, alle Anstellungen im wissenschaftlichen Fache gehen von der Akademie aus) und hat vielen Einfluss beim Minister; von ihm erhielt ich die genaueste Nachricht über die Art meines hiesigen Betragens und besonders über die Manier, die hiesigen Professoren zu behandeln; er zieht für mich allenthalben Erkundigungen ein und sucht die Leute für mich zu gewinnen. Von Hermbstedt bin ich gütig aufgenommen, er hat mir viel versprochen, und wenn er nur die Hälfte davon hält, so kann ich sehr zufrieden sein, und ich bin gesichert; er will für mich noch in dieser Woche Erkundigungen beim Minister einziehen; am vorigen Dienstag hat er mich in die hiesige naturforschende Gesellschaft eingeführt; obgleich er Geheimrath ist, gilt er weniger als Horkel. Von Weiss, Lichtenstein, Link, der beim vorigen Minister Alles galt und noch viel Ansehen hat, darf ich Unterstützung hoffen; Alle sind in der Akademie. Beim Geheimen Staatsrath Nicolovius, der mit Altenstein die Professuren besetzt, habe ich so viel ausgerichtet als möglich. „Sie sind Chemiker", dies sind seine eigenen Worte, „da kommen Sie uns zu gelegener Zeit, wir haben gar keinen; die Umstände sind günstig; fangen Sie an, Michaelis zu lesen; das Gouvernement wird Ihnen Lokal und Unterstützung geben . . .; dies sage ich Ihnen, obgleich ich Sie nicht aus Ihren Arbeiten kenne. Liefern Sie etwas Gutes oder haben Sie Beifall, so kann ich Ihnen mit der grössten Sicherheit in sehr kurzer Zeit eine gute Anstellung und zwar hier in Berlin versprechen."

Dies ist Alles, was ich verlangen kann; nun habe ich mich darum verwandt, weil die Kosten zu chemischen Untersuchungen zu bedeutend für mich sein würden, dass man mir ein Laboratorium einräumen möchte und Instrumente geben; ich habe nicht allein das Universitätslaboratorium

erhalten, sondern erhalte auch noch alle chemischen Substanzen, deren ich bedarf, auf Kosten der Universität geliefert.

Nach Horkels Ansicht stehen meine Sachen so: in Halle ist die Stelle vakant, in Breslau und Königsberg sind schlechte Chemiker; hier ist die Professur und die Akademie vakant; das Bedeutendere ist zuerst zu suchen, also der Platz in der Akademie; dazu ist eine tüchtige Arbeit nothwendig; dann wird er dafür sorgen, dass meine Angelegenheit zur Sprache kommt, und die Akademie wird sodann stimmen; ist dieses nicht, so ist es die Stelle eines Adjunkts bei der Akademie; sie ist vorzüglicher als eine Professur, die kann mir dann nicht fehlen, oder will ich lieber doziren, so fange ich um Michaelis oder Ostern an und erhalte dann Gratifikation von der Regierung. Kastner geht Ostern nach Bonn; ich kann dann nach Halle gehen mit 600, wie Horkel, mit 400 Thalern (200 Thaler Gehalt, 200 für Chemie) Fixum, wie Sprengel meinte. So stehen meine Angelegenheiten; bisher hat sich noch kein Kompetent gezeigt.

In 14 Tagen erhält mein Vater vier Bogen meiner Geschichte der Guriden, die ich hier schnell drucken lassen musste, um doch etwas den Leuten bieten zu können; sie sind erst in 14 Tagen fertig; wir wollen sehen, ob die nicht schon etwas wirken. . . .

Ich mache Sie noch darauf aufmerksam, dass, da man mir das Laboratorium eingeräumt hat, man zeigt, dass man mich auf jeden Fall befördern wolle; wenn es nur halbwege gut abläuft, ich also, wenn ich meinen Kräften nur ein wenig trauen darf, meine Sachen schon als ziemlich gewiss ansehen muss, und warum nicht auch Sie?

An Minssen. *Berlin, 29. August 1818.*

Meine Anstellung im preussischen Staate ist jetzt bestimmt. Man hat mich gefragt, ob ich nach Halle gehen würde; ich habe ein weitläufiges Promemoria aufgesetzt und es dem Professor Fischer, durch den die Sache ging, übergeben. Was ich dort zu erwarten habe und wie man mich anstellen will, weiss ich nicht. Man verlangt von mir, dass meine Arbeiten gedruckt werden, und man ist mit dem Versprechen, dass gegen den Dezember Alles fertig ist, zufrieden. Von Ostern fängt meine Anstellung also an, als was, weiss ich durchaus nicht.

An Minssen. *Berlin, 22. November 1818.*

Sie warnen mich vor zu grossen Hoffnungen und Erwartungen; Gott sei Dank, lieber Bruder, dass ich nur überhaupt welche habe, und schon dies macht mich triumphiren; haben Sie wohl meine vorige Lage recht übersehen; nicht einmal Geld genug hatte ich, um auszustudiren; kaum um ein Pfuscher zu werden bei angestrengtestem

Fleisse, und womit sollte ich meine Praxis beginnen, meine ersten Einrichtungen machen; höchstens durfte ich hoffen, eine erbärmliche Existenz auf einem Dorfe zu finden; und Alles, was ich je gethan und getrieben, wäre vergebens; es sei, ich mag wenig bekommen im Beginn; so habe ich die beste Aussicht vor mir und mehr Mittel in Händen, mich weiter hinaufzuhelfen, die mir unter anderen Umständen nichts genutzt hätten.

. . . Was meine Arbeiten anbetrifft und ihren Druck, so stellen Sie Vater darüber nur zufrieden; denn wäre ich hier unglücklich, wozu könnte ich dann noch greifen; Alles muss ich ersparen, um dahin zu gelangen; ob ich aber den ersten Bogen meiner Arbeit vier Wochen früher oder später drucken lasse, das muss ich je nach den Umständen erwägen, da mir die fürchterlichste Zukunft droht, wenn ich nicht Alles benutze, was ich kann; darum auch muss ich und kann ich nichts Angelegentlicheres thun, als meinem Vater um Geld zu schreiben, weil davon meine ganze Thätigkeit abhängt und Mangel daran mich einzig stört und wirklich zurückbringt.

An Minssen. *Berlin, 4. Mai 1819.*

Ihre Besorgnisse, mein theurer Bruder, sind gottlob alle grundlos; ich stehe fester und besser als je; eine bedeutende Entdeckung über die Krystallisation hat mich seit einigen Wochen nicht allein zum Gespräche der Gelehrten der Stadt gemacht, sondern mir auch das Zutrauen derselben noch fester erworben. Vom Minister und von Korf, dem vortragenden Rathe des Fürsten Hardenberg, habe ich die feste Versicherung einer Anstellung hier in Berlin, die sogleich entschieden wird, sobald man überhaupt die Deliberation über die chemischen Stellen in Preussen geschlossen hat und einen festen Beschluss gefasst hat. Ich wäre schon seit einem Monate angestellt, wenn dies früher in Ordnung gewesen wäre. Der Minister und Korf haben mir proponirt, mich an der hiesigen Universität mit 200 Thaler Gehalt anzustellen, unbestimmt unter welchem Titel; dann mir die Aufsicht zu geben über die Instrumente der Akademie und über das Laboratorium der Akademie mit 200 Thaler Gehalt und zugleich freier Wohnung und einem Bedienten, den die Regierung unterhält; so vortheilhaft meine äussere Lage und so sicher sie dadurch wird, so scheint man nicht die Absicht zu haben, mir hier den Titel eines Professors zu geben, um mir etwas übrig zu lassen, wonach ich mit allen Kräften arbeiten möchte; in Halle wird man mir wohl Titel geben; was liegt mir aber an dem Titel, da ich in Halle weder so arbeiten kann wie hier, noch auch soviel Geld mir verdienen und meine Lage erträglich machen kann. Vorigen Mittwoch war ich bei Korf; damals war noch nichts beschlossen; über-

morgen gehe ich wieder hin; ich dränge so sehr ich kann; mein Gehalt wird entweder von dem Tage an, an dem ich meine Anstellung erhalte, anfangen oder doch den ersten des anderen Monats. Ich muss diese paar Wochen ruhig abwarten. . . .

Unruhig bin ich nicht so sehr, dass ich es mir im Briefe merken lassen sollte, überhaupt nicht furchtsam, da mein Leben für mich durchaus keinen Werth hat, da ich ja seit sechs Monaten nicht aufgehört habe, mit Phosphor und Arsenik zu arbeiten, und täglich einer bedeutenden Gefahr mich aussetze, und ich mich daran gewöhnt habe, gleichgiltig gegen ein solches Gut zu sein. Noch weniger bin ich unruhig, weil ich weiss, wie entschieden gut meine Sachen hier stehen; auch sonst wäre ich wohl ruhig gewesen, da nach den heftigen und bestimmten Aeusserungen von Ihrer und meines Vaters Seite mir nur eine Wahl übrig blieb, entweder mich, so wie es jetzt geschehen ist, aufrecht zu erhalten oder ganz unterzugehen, und mein Plan war in beiden Fällen fest und ruhig gefasst. . . .

An seinen Vater. *Berlin, 14. Juli 1819.*

. . . Soviel weiss ich gewiss, dass meine Anstellung zugleich mit Anstellung von vier Anderen ausgefertigt wird, und weder diese, von denen ich einen kenne, noch ich, noch irgend einer meiner Bekannten, so viel ich mich erkundigt habe und gedrängt, kann mir etwas Bestimmtes über den Tag sagen, obgleich mir Jeder versichert, dass dieser Tage es sich entscheiden müsste. Ich wartete noch so gerne einen Posttag, doch ich darf nicht länger, weil ich bei der philosophischen Fakultät der Habilitation wegen eingekommen bin, die auch in diesem Monate beendigt wird. . . . Sobald sie vorbei ist, fange ich an, über analytische Chemie zu lesen; es ist verdriesslich, dass ich mich nicht im Mai dazu entschloss, dann wäre ich jetzt recht im Zuge. . . .

Ich darf mir das ohne Ruhmredigkeit sagen, dass ich einen neuen Weg für chemische Entdeckungen eröffnet habe; die früheren Entdeckungen, die ich gemacht habe, habe ich verfolgt und Resultate auf Resultate finden können; glaubst Du wohl, dass dies je Gefühl für die Pflicht thun kann, was Lust und Leidenschaft für die Sache hervorbringen kann; ich habe 14 Tage lang kaum 4 bis 5 Stunden geschlafen; an einigen Tagen war ich um 4 Uhr im Laboratorium und habe es nicht vor 8 verlassen. Glaubst Du nicht, dass ein solcher anhaltender Fleiss, dass Eifer für die Sache nicht am Ende den Leuten Achtung abzwingt und sie überzeugt, dass man ihnen unentbehrlich ist, besonders wenn sie sehen, dass die Resultate die Mühe belohnt haben. . . .

Meine Gesundheit ist ziemlich gut, ich habe viel seit einem Jahre gewonnen; mein Nervensystem war ziemlich zerrüttet, und auch in

diesem Frühjahr habe ich einige nicht unbedeutende Zufälle gehabt, aber bei Weitem nicht so stark wie vorher; das Herzklopfen hat mich fast ganz verlassen, was mich noch diesen Winter quälte, und sonst bin ich so wohl, wie es ein Mensch von 54 Pulsschlägen in der Minute sein kann, d. h. sehr wohl; überhaupt habe ich am Körper immer nur durch die Seele gelitten. . . .

An Minssen. *Berlin, 14. Juli 1819.*

. . . Gleich nach Weihnachten fand ich bei der Untersuchung der phosphorsauren und arsensauren Salze, dass ihre Krystallisation dieselbe sei; und zugleich, dass dies Gesetz der Krystallisation sich nicht nach den Stoffen, die den Körper zusammensetzen, sondern nach den Oxydationsstufen der Körper richte; dass gleiche Formen und gleiche Verhältnisse in den Oxydationsstufen nicht gleiche Stoffe erzeugen. Sie werden aus meiner Abhandlung den Verlauf meiner Beobachtungen selbst sehen; sie wird bald in Ihren Händen sein. Diese Beobachtung brachte mich zuerst mit Seebeck zusammen; er untersucht auch jetzt das, was ich auf chemischem Wege fand, optisch, und hat, was er untersucht hat, Alles bestätigt gefunden. Meine Beobachtung war schwer anzustellen, schwerer noch durchzuführen, und es gelang mir, die Aufmerksamkeit der Gelehrten darauf als auf eine Neuigkeit des Tages zu fixiren. Das ist der Grund, warum man mir soviel Zutrauen schenkt, was ich vielleicht auch wohl von einer anderen Seite verdient habe, da ich in dem Laboratorium der Universität arbeite, wo man mich häufig sieht.

An Minssen. *Berlin, 13. September 1819.*

Ich habe hier keinen Freund; ich würde sprechen, weil ich kaum vor Freude schreiben kann; und doch schreibe ich lieber, weil ich keinen so sehr mit guten Nachrichten erfreue wie Sie und meinen Vater. Sie wissen, die zwei grössten Chemiker unserer Zeit sind Davy, Baronet jetzt, in England, und Berzelius, gleichfalls seiner Verdienste wegen geadelt, in Schweden. Berzelius, der in Frankreich mit dem grössten Triumph auf seiner jetzigen Reise aufgenommen wurde, dessen Ankunft die öffentlichen Blätter als etwas Ausserordentliches vorhersagten, ist hier und seit dem ersten Tage seines Eintreffens bis jetzt bringe ich jeden Morgen mit ihm zu; ich habe ihm meine Entdeckungen detaillirt vorgelegt; nicht allein gebilligt im Gang, in der Ausführung, im Resultat hat er Alles, sondern er sieht sie als die bedeutendsten an, die man seit den letzten Jahren gemacht hat. Der Minister hat ihn wegen der Besetzung der Stelle hier, als Akademiker und Professor konsultirt, er hat ihm geantwortet: es wäre höchst unrecht, etwas in

der Ferne gesucht zu haben, was man hier schon habe; er halte sich überzeugt, dass ich Jeden übertreffen würde an philosophischen Spekulationen und an der richtigen Ausführung der einzelnen Sachen. Er hat ihm bestimmt erklärt, er glaube, dass man keinen Besseren finden könne. So innerlich wohl hat mir noch nichts gethan in der langen Zeit, die ich hier bin, und in der ich manche traurige Augenblicke erlebt habe.

Gestört, unterbrach ich meinen Brief vorgestern und fahre heute fort. Berzelius hatte sich mit Link, den der Minister in chemischen Angelegenheiten konsultirt, verabredet, am Sonnabend zusammen mich dem Minister vorzuschlagen und ihn zu bestimmen. Sein Freund, der General Helvig, lud die Mitglieder der Akademie ein, alle hatten schon für mich gestimmt, Berzelius trug förmlich darauf an, und Link unterstützte ihn; es wurde über Andere deliberirt, über Dibelius in Bonn; ich behielt bei Weitem die Oberhand; der Minister entschied, dass er die Sache dem Staatsrath vortragen wolle. Die Sache wird allenthalben als bestimmt angesehen, und Keiner setzt nur den geringsten Zweifel darin; am Donnerstage ist Berzelius beim Minister, und das Uebrige wird entschieden. Dann weiss ich, woran ich bin; bis zur Ausfertigung der Anstellung vergeht noch einige Zeit. — Lieber Bruder, die erste chemische Stelle in ganz Deutschland, eine Stelle, die man Berzelius mit einem so ungeheueren Gehalte antrug, kann mir nicht entgehen; kaum weiss ich, wie ich meinen Verstand vor Freude nicht verliere. Wieviel Gehalt ich bekommen werde, weiss ich noch nicht, aber eine freie Wohnung mit einem ganzen Flügel zum Laboratorium, auf jeden Fall mehr als 600 Thaler. Der Minister will mich diesen Winter nach Schweden schicken, theils um nöthige Sachen fürs Laboratorium zu kaufen, theils um die neue Einrichtung von Berzelius zu studiren und hier nachzuahmen; muss ich im Winter reisen, besuche ich Sie auf ein paar Tage, in denen ich recht froh mit Ihnen und meinem Vater leben will; die Sache ist erst Vorschlag, noch nicht gewiss, in drei Monaten wäre ich wohl da. — Jeden Morgen bin ich einige Stunden bei Berzelius; ich habe ihn ungemein lieb. . . .

An seinen Vater. *Berlin, 17. September 1819.*

Endlich, mein Vater, endlich haben wir Alles gewonnen; hätte ich mir Alles so gedacht, wie es gegangen ist, alle die Zufälligkeiten und alle Umstände gewusst, die mir günstig sein mussten, wahrhaftig, ich würde verzweifelt haben; nie, nie wäre ich dahin gekommen, wo ich jetzt stehe. Mein Schicksal ist jetzt entschieden; doch höre, wie es ging. Berzelius aus Stockholm, ein Mann von 35 Jahren und so jung schon durch die mannigfaltigsten Entdeckungen als der erste

Chemiker Europas berühmt, seiner Verdienste wegen in den Reichsadel von Schweden aufgenommen, kam auf seiner Reise von Paris hierher. Schon acht Tage vorher wusste ich seine Ankunft von Freiberg aus, wo ich in litterarischer Korrespondenz stehe, und meine Freunde haben ihm von meinen Entdeckungen erzählt. Er kommt hierher, ich sehe ihn zuerst zufällig bei Weiss, dann besuchte ich ihn; er war 14 Tage hier; jeden Morgen vor seinem Spazierengehen (von 7 bis 10 oder 12) brachte ich mit ihm zu; alle meine Beobachtungen habe ich ihm vorgelegt und habe selbst schon einige wiederholt; er billigte Alles, und meine Versuche über die Krystallogie haben ihn so ganz eingenommen, dass er für mich gethan hat, was nur ein Mann für mich thun konnte. Er war hierher vorher gerufen worden mit einem ungeheueren Gehalte, der Minister setzt in ihn ein unbedingtes Vertrauen und überliess es ihm, für die erste chemische Stelle im Staate, nämlich Klaproths, den Nachfolger zu wählen. Und, mein Vater, Du kannst denken, welch ein Triumph es für mich war, dass er sogleich auf mich fiel; er theilte seine Meinung Link und anderen meiner Freunde in der Akademie mit; von Allen wurde sie aufgefasst, und auf seine Veranstaltung lud der General v. Helvig, vormals General-Feldzeugmeister in Schweden, sein Landsmann, die Mitglieder der Akademie zu sich, und einstimmig wurde ich dem Minister von Allen zur hiesigen Professur vorgeschlagen. Link und Berzelius bestürmten ihn am meisten, und selbst die eine Partei, die gegen Link ist, also auch gegen mich, stimmte damals mit ein. Der Minister entschied sich nicht; am Donnerstag assen die Mitglieder der Akademie und Berzelius bei ihm; Link hatte dem Minister den Vorschlag gethan, mich, bis die Sache zu Ende kommen würde, nach Schweden zu schicken, um das dort einzukaufen, woran das Laboratorium Mangel leidet, zugleich die neuen Methoden zu studiren, die Berzelius theils selbst erfunden, theils aus London und Paris mitgebracht hätte; der Minister fasste Links Idee auf und erklärte Berzelius, er wolle mich Anfang November nach Stockholm auf königliche Kosten schicken; während meiner Abwesenheit würde sich dann auch die Besetzung von Klaproths Stelle durch mich entschieden haben, die immer doch einige Zeit anstehen müsste, weil die Wahl der Akademie, die Verhandlungen der Akademie mit dem Minister, und des Ministers mit dem Staatskanzler, immer eine geraume Zeit erfordern würden; und die Sache selbst von solcher Bedeutung sei, dass sein Gewissen es fordere, sie selbst bei solchen Empfehlungen für mich reiflich zu überlegen, weil man einer einzigen Person die ganze Wirksamkeit für eine so viel umfassende und wichtige Wissenschaft übertrage. Die Akademie theilt sich in zwei Theile; Link, Rudolphi, Lichtenstein machen die eine, Seebeck und Weiss die andere Partie aus; die erstere ist die mäch-

tigere; sie besetzt alle Stellen, und ihre Namen sind auch die berühmtesten; die andere ist auf sie eifersüchtig, und weil sich Link und seine Partei so heftig für mich interessirten, denn es versteht sich von selbst, dass ich meinen Gesinnungen und Grundsätzen nach zur ersteren gehöre, so ist diese natürlich gegen mich, und zwischen Link und Weiss hat es schon einen heftigen Streit gegeben, und dieser hat für mich so vortheilhaft auf Link gewirkt, dass er jetzt mein enthusiastischer Freund ist und keine Gelegenheit versäumt, mich zu loben und hervorzuheben. — Die Sache wird nun so gehen; ich gehe nach Schweden, hier wird es in der Akademie zur Wahl kommen, Seebeck und Weiss werden sich gegen mich erklären, die Sache wird sich noch etwas hinziehen, und ich werde Gelegenheit suchen müssen, die Sache so vortheilhaft für mich durch Bekanntmachung neuer Entdeckungen zu machen, dass Seebeck und Weiss sich durch ihren Widerspruch verdächtig machen, als sei es aus Parteilichkeit, die sie bewöge, wie es denn wirklich ist; gegen mich kann nichts geschehen, alle Verhandlungen für mich sind öffentlich geschehen, und Link hat sich so decisiv für mich erklärt, dass seine Ehre daran hängt, mich bis dahin zu bringen, wohin er wollte. Dann hat auch dies der Minister Berzelius deklarirt, dass er nichts ohne seinen Vorschlag thun würde; und überdies führe ich eine leichte Sache; ich habe nach Berzelius' Aussage die bedeutendste Entdeckung seit den letzten sechs Jahren gemacht und werde von dem ersten Chemiker unterstützt; ich kämpfe für eine gerechte Sache, und welch ein Triumph ist es für mich, dass ich mir Alles selbst verdanke und sich nirgends Verwandtschaft oder alte Verbindung auf meine Schaale gelegt haben. Nur meine Persönlichkeit und meine Sache haben mich dahin gebracht.

Alles, alles kann mir meine künftige Lage zurückgeben, was ich angewandt habe, und gewiss, hättest Du noch mehr für mich aufgewendet, es dürfte Dich jetzt nicht gereuen, mein Vater; freue Dich jetzt recht herzlich und innig. Soll ich Dir meine Lage ein wenig ausmalen? Ich kann nicht weniger als achthundert Thaler Gehalt bekommen, habe eine grosse Wohnung, lese wenigstens jedes Jahr zwei Kollegien, für welche ich fünfzig Zuhörer habe, die bezahlen; dies beträgt ebenfalls tausend Thaler; zu meinen Kollegien wie zu meinen Arbeiten muss ich mir einen Arbeiter oder Bedienten halten, die Hauptausgabe, die ich habe; dagegen kostet die Einrichtung hier ebenfalls ungeheure Summen; man kann kein Zimmer unter 300 Thaler ausmöbliren. Ebenso muss die Kleidung sehr ausgesucht sein. Wie schön, wie herrlich werde ich leben, und bin ich erst wieder zurück und lese hier, dann musst Du mich auch einmal hier besuchen, mein Vater, damit Du für alle die Mühe, die Unruhe, die Schmerzen, die Du um meinetwillen gehabt hast, recht

reichlich belohnt wirst. Gegen den Anfang November reise ich hier ab; Du erhältst auf Deinen Brief noch eine Antwort, einen zweiten Brief kann ich nicht mehr von Dir erhalten, schreibe mir daher doch weitläufig und viel und Alles, was Du für nöthig hältst, mir sagen und mittheilen zu müssen, und schreibe mir so liebevoll, wie das letzte Mal.

Oeffentlich kannst Du bekannt machen und erzählen Alles, was ich Dir geschrieben habe, dass nämlich Berzelius und Link mich vorgeschlagen. . . Berzelius hat mich ausserdem reichlich mit Instrumenten und anderen Dingen beschenkt. Es ist unendlich, was er für mich gethan hat; Du glaubst nicht, wie lieb und werth er mir geworden ist.

Komme ich aus Schweden zurück, dann werde ich Dich besuchen; vielleicht dass man mich auch nach London und Paris schickt, doch das Uebrige ist noch im weiten Felde, und wir wollen sehen, wie es gehen wird.

An seinen Vater. *Stralsund, 14. Dezember 1819.*

Die ersten Augenblicke, die mir seit acht Tagen dringende Arbeiten, die ich nicht alle einmal habe vollenden können, übrig lassen, will ich jetzt mir nehmen, um mit Dir, mein guter Vater, unseres Glückes uns recht zu freuen. Zwei Briefe erhielt ich, einen aus Oldenburg, einen anderen aus Jever; beide mit der frohen Nachricht, und das gerade am Abend meiner Abreise. Nur ein paar Stunden konnte ich noch in Berlin bleiben; so innerlich froh wie ich war, hatte ich so wenig Zeit, meines Glückes mich zu freuen; wie gern hätte ich Dir geschrieben, hätte ich nur ein paar Minuten gewinnen können; ich bin in den letzten Tagen von allen Seiten so gedrängt worden, dass ich keinen Augenblick für mich gewinnen konnte, um Dir Alles zu schreiben; erst im Wagen habe ich wieder schlafen können, in den letzten drei Nächten war ich nicht aus den Kleidern gekommen.

Wie man sich doch so wenig in das Glück zu finden weiss; mir ist noch immer so unruhig, warum kann ich nicht bei Dir sein, Dich nicht doppelt froh und zufrieden über Dein eigenes und Deines Sohnes Glück sehen; hätte mich doch das Glück nach so vielen ungünstigen Zufällen so begünstigt, dass ich nur ein paar Tage hätte um Dich sein können, dass ich in Deinem Gesicht Frohsinn und Wohlergehen wiedererblickt, und die alte Liebe, die ich, wenn auch lange Entfernung, wenn auch meine missliche Lage sie etwas verwischen konnte, doch nie verloren habe; und gewiss kann ich sie bald wieder gewinnen. Was fehlt unserem Glück, haben wir nicht Alles jetzt dreifach wieder, was uns vorher das Schicksal entzog? . . .

Meine Angelegenheit ist ihren langsamen Gang gegangen; einen ganzen Monat später, als ich erwarten durfte, konnte ich erst abreisen;

ich habe keinen Augenblick versäumt, um eher abreisen zu können; es drängt mich sehr, nach Stockholm zu kommen; ich kann mit viel grösserem Vorrath an Apparaten und Präparaten arbeiten, viel schneller und besser fertig werden.

Nie habe ich einen Ort so zufrieden verlassen; ich müsste undankbar gegen meine Freunde sein, wenn ich es verschweigen wollte, wie mich Alle als das Kind ihrer Familie betrachtet haben; über 40 Empfehlungsbriefe nehme ich mit; ich darf darauf rechnen, fast jeden bedeutenden Mann in Stockholm kennen zu lernen und in die gebildeten Gesellschaften aufgenommen zu werden; eine vortreffliche Schule für meine künftige Karriere; von den meisten Mitgliedern der Akademie, von Allen, die eine Stimme haben und etwas gelten, habe ich das Versprechen, dass ich Klaproths Stelle erhalte; die Akademie hat freie Wahl, die der Minister bestätigt, und dass man, selbst wenn der Minister Jemanden vorschlüge, diesen Vorschlag nicht acceptiren wolle, weil man mit Recht keinen Anderen zu dieser Stelle nehmen könne. Beim Minister hatte ich zuletzt noch Audienz; er hat sich mir sehr bestimmt geäussert, dass es von mir nur abhängen würde, von meiner Thätigkeit und meinen Arbeiten nämlich, ob ich die Stelle in Berlin erhalten würde; zugleich hat er mir versprochen, wenn man mit meinem Aufenthalt in Stockholm zufrieden wäre, mich dann sogleich nach London und Paris auf königliche Kosten zu schicken, dass ich deswegen einkommen könne nach einem halben Jahre. Am Donnerstage wurde in der Akademie der Wissenschaften eine Abhandlung von mir über die Krystallisation der Salze, in denen das Metall der Basis sich mit zwei Proportionen Oxygen verbindet, vorgelesen; der Beifall, den sie erhielt, hat mich reichlich für die viele Mühe, die sie mir gemacht hat, belohnt. Eine Rezension meiner Thaheridorum findet sich in der Jenaer Litteraturzeitung sehr günstig für mich, da der Recensent keinen einzigen wirklichen Fehler entdecken konnte. Die Ausfertigung meiner Angelegenheiten hat mir viele Mühe gekostet, und doch ging es viel schneller, als es sonst zu geschehen pflegt. Mein Reisegeld konnte ich gleich beziehen, und am anderen Tage reiste ich auch schon ab; der Minister hat sich recht günstig in der Instruktion geäussert, ich will sie Dir hier abschreiben, willst Du das Original, das ich nicht brauche, so kann ich es Dir mit der umgehenden Post schicken.

„Dem unterzeichneten Ministerio ist Ihre Erklärung vom 5. d. M. um so willkommener, als die in derselben geäusserten Ansichten über die Zwecke, derentwegen Sie sich eine Zeit lang in der Nähe des Professors v. Berzelius aufzuhalten wünschen, mit den Ansichten des Ministeriums übereinstimmen. Dieses will Sie daher gern zu einem einjährigen Aufenthalte bei dem Professor Berzelius zu Stockholm

durch eine angemessene Unterstützung aus öffentlichen Fonds in den Stand setzen. Als Zweck Ihrer Reise werden Sie Ihre eigene höhere Vervollkommnung als Chemiker und künftiger Lehrer der Chemie, sowie den, den wissenschaftlichen, insonderheit den chemischen Anstalten des preussischen Staates, vornehmlich den hiesigen, zu verschaffenden möglichsten Nutzen festhalten. Letzteren werden Sie durch eine ununterbrochene Korrespondenz mit der physikalischen Klasse der hiesigen Akademie der Wissenschaften, worin Sie ihr über die wichtigsten Ihrer eigenen Arbeiten Nachricht geben und ihr interessante Notizen mittheilen, ferner durch Besorgung nothwendiger Apparate und Präparate für das hiesige chemische Laboratorium, vielleicht auch für die Laboratorien anderer Universitäten, erzielen können. Der königlichen Akademie ist daher von Ihrer bevorstehenden Reise Nachricht gegeben worden mit der Aufforderung, sich über die Zwecke derselben mit Ihnen in Kommunikation zu setzen und Sie mit nöthiger Instruktion zu versehen. Das Ministerium wird von Zeit zu Zeit durch die königliche Akademie von Ihren Mittheilungen Kenntniss erhalten und darf die erwünschten Resultate für Ihre Person wie für die Wissenschaften von Ihrer Reise erwarten. Sie können diese antreten sobald es Ihre Verhältnisse erlauben. Behufs derselben wird Ihnen für das Jahr Ihrer Abwesenheit die Summe von 500 Thlrn. und zu den Kosten der Hinreise 200 Thlr. bewilligt. Letztere, ingleichen die Hälfte der gedachten Summe, können Sie, sobald Sie die Reise antreten wollen, bei der Hauptkasse erheben, die andere Hälfte soll Ihnen im Mai kommenden Jahres ausgezahlt werden. In dem anliegenden Schreiben ersucht das Ministerium den Professor v. Berzelius, mit der Ihnen hier bewiesenen Theilnahme sich auch in Stockholm Ihrer anzunehmen und die Zwecke Ihrer Reise auf alle mögliche Art zu fördern. Berlin, den 30. November 1819. Ministerium der geistlichen-, Unterrichts- und Medizinal-Angelegenheiten. gez. Altenstein."

So vortheilhaft wie möglich ist es für mich ausgefertigt, schmeichelhafter war noch für mich das Schreiben, worin das Ministerium der Akademie meine Reise anzeigte; der Minister sagte mir persönlich, er habe nicht mehr als 500 Thlr. mir zum Aufenthalte festgesetzt, um der Sache beim Staatskanzler leichteren Eingang zu verschaffen; er habe mich durch das reichliche Reisegeld von 200 Thlrn. etwas zu entschädigen gesucht, und bei der Lage der Dinge würde sich künftighin noch mehrere Gelegenheit dazu finden.

Aus einem Brief, Anfang 1820, geht hervor, dass Mitscherlich bestimmte Hoffnung auf eine Professur in Upsala gehabt hat, die zur Verwirklichung gekommen wäre, wenn er nicht in Berlin die Anstellung bekommen hätte.

An Minssen. *Stockholm, 1. April 1820.*

Ich habe der Chemie und der Mineralogie einen ganz neuen Weg gebahnt; und durch Versuche und Kombinationen, bei denen man mir weder Geschicklichkeit noch Kenntnisse noch Talent absprechen kann, meiner Wissenschaft eine ganz neue und mathematische Richtung gegeben; ich bin so glücklich, dass dies von den ersten Chemikern Deutschlands angenommen ist, und dass Berzelius selbst danach sein chemisches System verändern wird; diesen Augenblick kann in Deutschland Niemand mit mir rivalisiren; es müsste einer in diesem letzten Jahre durch bewunderungswürdiges Glück zu den grössten Entdeckungen gelangen, und das wäre doch sonderbar, dass das, was bei uns nie geschehen ist, gerade jetzt geschehen sollte, nur dann würde ich mich fürchten; und dieser hätte dann auch nicht die Verbindungen, die ich jetzt habe.

Hier lebe ich sehr angenehm; ich spreche so fertig schwedisch, dass ich mich mit Jedem unterhalten kann; von Berzelius geachtet und geliebt, bin ich jedem Gelehrten recht ausdrücklich empfohlen und von jedem recht zuvorkommend empfangen; in Gesellschaft gehe ich wenig, von des Morgens früh bis des Abends spät bin ich bei Berzelius.

An Minssen. *Stockholm, 24. Juli 1821.*

Mitscherlich erklärt, dass sein Studium und seine Arbeiten in den orientalischen Sprachen, welche er auf Schlossers Veranlassung getrieben, eher schädlich als nützlich gewesen seien.

Und wenn mir aus jener Zeit etwas von Werth sein kann, so ist es die richtige Ansicht der Wissenschaften und der Welt, die ich mir durch so viele unglückliche Erfahrungen verschafft habe. . . Sie wissen, dass ich mich nur im letzten halben Jahre in Göttingen mit Chemie beschäftigt habe; ein und ein halbes Jahr hatte ich mich mit dieser Wissenschaft beschäftigt, als Berzelius nach Berlin kam, und er und die Mitglieder der Akademie, welche über Chemie eine Stimme haben, mich zu der bedeutenden Professur in Berlin dem Minister vorschlagen konnten. . . Sie wissen, wie es weiter ging, dass mich der Minister mit dem schriftlichen Versprechen zu dieser Professur, mit einer unbedeutenden Unterstützung nach dem Maassstabe gerechnet, wie man in Preussen bei solchen Gelegenheiten zu unterstützen pflegt, hierher geschickt. Mein hiesiger Aufenthalt ist mir von unendlichem Nutzen gewesen. Ohne das ganze System inne zu haben, hätte ich freilich die Arbeiten, die ich damals unternahm, nicht unternehmen können. Aber meine Lage und besonders der Zustand der Chemie in Deutschland erforderten, dass ich mich mit ganzer Kraft auf einen bestimmten Zweig warf, um mir einen Ruf und einen festen Punkt zu verschaffen;

ich konnte nur mit wenigen Körpern und über wenige Gegenstände meine Arbeit erstrecken, und viele Erfahrungen gehören dazu, um praktische Kenntnisse von Anfang an zu besitzen. Dies habe ich aber hier erhalten, denn ich habe jeden Tag, so lange ich nur hier bin, mit Berzelius, der jetzt von allen Chemikern Europas die grössten und umfassendsten Erfahrungen hat, zugebracht und fast über jeden Gegenstand selbst gearbeitet oder ihn arbeiten sehen, und so seine Erfahrungen benutzt, und in seinen Collegien war ich sein Assistent. Ich habe also den ganzen Kursus praktisch durchgemacht, den ich künftighin vortragen muss, und der mir die ersten Einkünfte verschaffen muss. Der Minister hatte mir erstlich diese Unterstützung (von 750 und 200 Thalern) und dann auch das Versprechen der Professur gegeben; hier lebe ich nicht in Diensten des Staats, sondern nur zu meiner eigenen Ausbildung. Können Sie es unrecht finden, wenn der Minister von mir oder meinem Vater verlangen würde, dass ich zum Theil die Kosten, die ich zu meinem Unterhalte hier gebrauche, selbst stelle, da ich eine so gute Aussicht habe. Aber selbst dies verlangt der Minister nicht, denn er hat mir deutlich versprochen, dass mein Aufenthalt hier mir nichts mehr kosten solle. Dass aber die Angelegenheiten im Ministerium nicht so schnell gehen wie im bürgerlichen Leben, und dass sie im preussischen Staat immer sehr langsam gegangen sind, liegt in der Natur der Dinge. Ich habe übrigens für meine Sachen gethan, was ich habe thun können, nicht allein Berzelius um Alles konsultirt und ihn so viel als möglich auch für das Einzelne meiner Sache zu interessiren gesucht, sondern ich habe auch mit meinen Freunden in Berlin so lebhaft als möglich korrespondirt; ich habe um Ersetzung des Geldes, was ich hier zuviel gebraucht habe, und um die Entscheidung über jene Anstellung während meines Aufenthaltes hier so dringend gebeten wie nur möglich. Das Resultat meines Briefwechsels mit dem Minister und mit meinen Freunden ist, dass der Minister, ehe er vollkommen entscheidet, noch erst mit mir selbst darüber sprechen will, ob ich mit dem, was er für mich gethan hat, zufrieden bin. Kann ich mich eigentlich darüber beklagen? Und noch um so weniger, da alle Briefe von Berlin übereinstimmen, dass mein Schicksal entschieden ist.

Meine litterarische Lage ist durch Berzelius' Eifer nun so fest geworden, dass ich in dieser Rücksicht ganz ruhig bin; von den bedeutendsten Männern in dieser Wissenschaft sind die Thatsachen anerkannt, wie ich aus den an Berzelius geschriebenen Briefen gesehen habe und aus den über diesen Gegenstand erschienenen Abhandlungen.

Aus einem Brief, Berlin vom 20. Dezember 1821, geht Nachfolgendes hervor: Als Chemiker der Akademie bekommt Mitscherlich 700 Thaler Gehalt und freie Wohnung, 400 Thaler ausserdem als Professor an der Universität. Für

den Aufenthalt in Schweden von zwei Jahren, Reise eingerechnet, erhält er 666 Thaler. In dieser Zeit hat er trotz grösster Einschränkung 2200 Thaler gebraucht. Er kam mit 4 Thalern nach Berlin zurück.

An Minssen. *Paris, 26. Januar 1823.*

Da das preussische Ministerium mir für diese Reise und überhaupt für die Art, wie ich die Chemie in Berlin eingerichtet habe, Verbindlichkeiten schuldig ist und als Lehrer der Chemie mit mir besser zufrieden zu sein Ursache hat als mit Klaproth, so darf ich bald hoffen, dass man mir mit der ordentlichen Professur auch noch 600 Thaler Zulage geben wird, da meine Stelle an der Universität eigentlich zu 1200 Thaler bestimmt ist.*)

Einige Jahre später enstanden Missverständnisse zwischen Mitscherlich und Minssen. Um dieselben zu beseitigen, richtete C. G. Mitscherlich an Minssen, welcher Eilhard Mitscherlich kaum persönlich kannte, einige streng vertrauliche Briefe, worin er über seinen Bruder Nachfolgendes bemerkt:

. . . . Er ist in nicht geringem Grade Phantast, und so ist ein Urtheil, das er über einen Menschen gefällt hat, bei ihm ganz feststehend, wenn oft auch die bündigsten Gründe sich dagegen anführen lassen. Er urtheilt scharf und gewöhnlich ungemein richtig, aber bezieht sich oft zu sehr auf eine einzelne Partikularität des Charakters. Ein zweites, sehr grosses Hinderniss im Umgange mit ihm ist, dass er stets fein und zierlich stark nach der Form will genommen sein. Ein Wort, das ihm missfällt, kann ihn reizen; ein Schritt, der gar nicht böse gemeint war und vielleicht gegen den eigenen Willen geschah, kann ihn gegen seinen Freund, wenn auch nicht gehässig machen, so doch zu Härte und noch weiter verleiten, weil er selbst sehr vorsichtig bei jedem Wort und jedem Schritt ist und sehr nach der Form lebt. Das sind, wie ich glaube, die Schattenseiten seines Charakters, die verschwinden, sobald man ihn von dieser Seite nicht berührt, leider aber kann man dies nur durch langen Umgang mit ihm selbst lernen. Habe ich nun auf der einen Seite seine Schwächen nicht verschwiegen, so kann ich auch nicht umhin, seine grossen Vorzüge sowohl als Mensch als auch als Gelehrter anzuerkennen. Er besitzt eine ausserordentliche Güte, die bei ihm durchaus nicht Schwäche ist; er hat die schönsten Proben von Gerechtigkeit und Interesselosigkeit gegeben, opfert gern auf, wo er seinen Freunden sowohl als Feinden dienen kann, und lebt im höchsten Grade moralisch, welches ich bei jedem Menschen, vorzüglich bei dem, der in solchen Verhältnissen wie er gelebt hat, um so höher habe schätzen gelernt, als es nur selten vorkommt. Als Gelehrter ist er überdies so mit seiner Wissenschaft beschäftigt, dass er jeden Augenblick anstossen würde, wenn er nicht gelernt und sich vorgenommen hätte, nach einer bestimmten Form mit allen Menschen zu leben. Damit will ich indess es nicht entschuldigen, dass ein Mann von seinem Geiste sich nicht mehr in die Verhältnisse, den Charakter und den Geist eines jeden Einzelnen, auch ohne persönlich mit ihm umzugehen, zu fügen versteht. Fast möchte ich behaupten, dass mein Bruder nur von Denen geliebt werden kann, die persönlich mit ihm umgehen. . . .

*) Mitscherlich hat die 1200 Thaler nie erhalten.

.... Mein Bruder ist so recht glücklich in seinen Verhältnissen, und ist aus dem Weltmann ein treuer Hausvater geworden.

.... Mein Bruder wird recht stark, und ich fürchte fast, dass bei seiner nervösen Konstitution und vielen Arbeit Hypochonderie sich ausbilde.

An seinen Vater. *Berlin, 27. Januar 1825.*

...Ich lebe hier im Allgemeinen wenig froh; ich habe in mancher Hinsicht meinen Zweck nicht erreicht und finde, je mehr ich an allgemeiner Achtung gewinne, um so viel mehr Schwierigkeiten habe ich zu überwinden. Ich habe weder einen Ersatz für meine französische, noch englische Reise erhalten und habe dazu bedeutende Summen leihen müssen; ich habe schriftliche Versprechungen, aber es bleibt noch immer ungewiss, wie bald ich ihre Erfüllung erwarten darf. Ich habe mich deswegen genöthigt gesehen, mit einem hiesigen Fabrikanten mich zu einem Fabrikgeschäft zu verbinden, dessen erste Einrichtung mir unendliche Sorgen macht.

Mit diesem Briefe schliessen die Mittheilungen, da kurze Zeit nachher Mitscherlichs Vater starb.

Durch alle Briefe zieht sich wie ein rother Faden das Missverhältniss zwischen den Ausgaben, welche Mitscherlich gezwungen war zu machen, und den im Vergleich zu ihnen geringen Mitteln, welche sein Vater und später das preussische Ministerium für seinen Aufenthalt in Schweden und weiter ihm gewährte. Die Kämpfe, die hierdurch veranlasst wurden, scheinen ihn in der schönsten Zeit seines Lebens stets sehr niedergedrückt zu haben.

An den obigen Briefwechsel — die letzten Briefe nicht mitgerechnet — schliesst sich unmittelbar der Briefwechsel mit Berzelius an.

Aus dem Briefwechsel

von

Eilhard Mitscherlich mit Berzelius.

1819—1847.



Photogravure Meisenbach Riffarth & Co. Berlin.



Photogravure Meisenbach Riffarth & Co. Berlin.

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 7. November 1819.*

Es wäre ebenso thöricht, als unrecht, wenn ich Ihnen für die grossen und kleinen Gefälligkeiten und Wohlthaten, mit denen Sie mich, seitdem ich Sie kenne, überhäuft haben, mit Worten danken wollte; glauben Sie daher ja nicht, wenn ich jetzt und späterhin auch das, was ich fühle, verschweige, dass ich nicht fühle, was ich Ihnen schuldig bin, doch verschweigen mag ich es nicht, welche innerliche Freude es mir gemacht hat, wenn ich sah, wie Sie bald sich bemühten, mir eine grosse Thätigkeit als Chemiker zu geben, bald durch eine freundschaftliche Aufmerksamkeit in mir den Menschen anzusprechen suchten.

... Ich habe die Versuche, die ich Ihnen mittheilte, fortgesetzt; einige Resultate habe ich erhalten, die mir viel Vergnügen gemacht haben; ich will diese Ihnen kurz schreiben, vielleicht dass ich Ihr Urtheil darüber noch hier erfahre, ehe ich abreise. ...

Hierauf folgt eine kurze Mittheilung über Mitscherlichs spätere Veröffentlichung. Abhandl. 1.

... Nach zwei Monaten ist meine Angelegenheit hier wieder durch Seebeck (einen in der Berliner Akademie sehr einflussreichen Gelehrten) in Erinnerung gekommen, und ich darf nach der festen Versprechung des Ministers hoffen, gegen den ersten Dezember abreisen zu können (um unter Leitung von Berzelius zu arbeiten) und, was mir besonders lieb ist, ein ganzes Jahr in Stockholm bleiben zu können. ...

... Seebeck ersucht mich, Sie um den einaxigen Glimmer von Biot zu bitten und ihm ein brauchbares Stückchen durch Heinrich Rose (den später bekannten Chemiker) zu schicken, den ich auch in Stockholm zu treffen hoffe; ich freue mich sehr, ihn kennen zu lernen, und wenn er seinem Bruder gleicht, werde ich nicht in meiner Freude getäuscht werden; er wird wohl in Berlin bleiben, und wie angenehm muss es mir nicht sein, wenn er so viel Interesse an der Wissenschaft wie sein Vater nimmt. ...

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 28. November 1819.*

Seit heute darf ich froh und sicher der schönen Hoffnung mich überlassen, dass ich in drei Wochen in Stockholm sein werde.

... Die Vermuthung über die Identität der Krystallisation der Thonerde und des Eisenoxydes hat sich bestätigt, ich habe ein Tripel-

salz aus schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Kali dargestellt, das ebenso zusammengesetzt ist, wie der Alaun und auch dieselbe Krystallisation annimmt; also so wie in den kohlensauren Salzen, die das Rhomboëder des Kalkspats zur Krystallisation haben, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd u. s. w. sich verhalten, so werden sich im Glimmer Thonerde und Eisenoxyd verhalten. Oh! wie sehne ich mich, nach Stockholm zu kommen, um über so viele Gegenstände der mineralogischen Chemie Ihren Rath zu hören! Auch der Granat wird mir jetzt klar. Ueber das Verhältniss der Kieselerde, der Borsäure und Kohlensäure zu einander, sowie des Kalis zum Wasser hoffe ich gleich in Stockholm Versuche anstellen zu können; auch dem Natrium bin ich auf der Spur. Aber nirgends finde ich eine Spur, auch gar kein einziges sicheres Resultat, wodurch es mir möglich würde, die Körper geometrisch zu analysiren, und doch kann ich mich nicht losreissen von der Idee, auf die jede Erscheinung mich zurückführt, dass durch die Vereinigung von verschiedenen Krystallformen eine Form entstehe, die sich aus der Form der vereinigten Krystallisationen berechnen lasse; man muss die Krystallform des Eisenoxydoxyduls so zerschneiden können, dass so viele Rhomboëder des Eisenoxyds und so viele Körper des Eisenoxyduls, dessen Krystallisation wir nicht kennen, herauskommen, als die chemische Analyse angiebt.

Doch ich will mich diesen und anderen Spekulationen nicht länger überlassen. . . . Ich reise mit dem Herrn Dr. Engeström von hier bis Vexin über Stralsund und Ystad. . . .

Nach einem Aufenthalt Mitscherlichs von zwei Jahren in Stockholm und seiner Rückkehr nach Berlin schrieb er, wie folgt:

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 22. Februar 1822.*

. . . Ich finde mich recht schwer in das Verhältniss, in dem ich mit Ihnen stehe; ich muss es ganz vergessen, wem ich eigentlich schreibe, um unbefangen sein zu können, und doch möchte ich Ihnen so gerne zeigen, dass ich das anerkenne und zu schätzen weiss, was Sie für mich gethan haben; und gerade weil es mir scheint, dass ich Alles, was ich fühle, so schlecht ausgedrückt habe, verschiebe ich es von Tag zu Tag, Ihnen die erste Nachricht zu geben; und ich werde immer ungewisser und zweifelhafter. Ich fange heute wieder an. Was ich Ihnen schreibe, nehmen Sie auf als flüchtige Gedanken in einer nicht ruhigen Stunde niedergeschrieben, denn ich erhalte soeben die Nachricht von der Bestätigung meiner Anstellung durch den König, und ich will diese Gelegenheit nicht vorbeigehen lassen, um mir Ihre Achtung, soviel ich sie verdiene, zu erhalten.

Sie kennen meinen Charakter vielleicht besser als ich; Sie wissen, dass mein litterarischer Ruf mein grösstes Glück ausmacht. Ich habe Ihren Jahresbericht erst auf meiner Reise gelesen; eine vortheilhafte Aeusserung habe ich gehofft und mich darauf gefreut; so viel, wie Sie dort für mich gethan haben, durfte ich nie erwarten; wäre ich hier unglücklich gewesen, ich hätte damit mich getröstet; und der Beifall wiegt mir bei Weitem den Verdruss auf, den mir Haüys (des Begründers der wissenschaftlichen Krystallographie) Hass verursachte. Ich weiss nicht, ob Sie je so glücklich in dieser Hinsicht gewesen sind, wie ich es jetzt bin; wie viel Freude mir Ihr Lob gemacht hat, können Sie an dem Schmerz beurtheilen, den mir der Tadel von recht unbedeutenden Leuten verursachte; doch kann ich nicht stolz darüber werden, denn ich weiss, wie Sie die Arbeiten Ihrer Schüler betrachten, und wie Ihnen jede Entdeckung derselben mehr Freude macht, als wenn Sie sie selbst gemacht hätten.

Ich kann Ihnen nicht genug beschreiben, wie glücklich ich mich jetzt fühle; ob ich gleich in vieler Hinsicht unzufrieden bin; es ist Vieles über mein Erwarten eingetroffen; aber auch Alles, was ich erhalten habe, verdanke ich Ihnen; und ich würde es gewiss nicht so erhalten haben, wenn Sie den Minister nicht fast gegen seinen Willen dazu bewogen hätten. Ich bin zum Mitgliede der Akademie und zum ausserordentlichen Professor bei der Universität ernannt mit 800 Thaler Gehalt. Worüber ich sehr froh bin, ist, dass ich als Mitglied der Akademie das schöne Lokal, das Sie kennen, zum Laboratorium und zu meinen Vorlesungen erhalten habe, dass ich Ansprüche auf einen bedeutenden chemischen Apparat machen kann, und dass es also nie von meinem Privatvermögen oder meinen Einkünften abhängen wird, wie viel ich auf meine Versuche anwenden will; und dass ich daher gegen Jeden, der sich mit wissenschaftlichen Untersuchungen beschäftigen will, so freigebig sein kann, wie ich es wünsche; besonders ist mir dies sehr angenehm, da mein Gehalt für die gewöhnlichen Bedürfnisse nicht hinreichend ist, und man mir auch späterhin wohl nicht mehr geben wird, wenn man sieht, dass ich unter keiner Bedingung Berlin verlassen werde. Aus allen Aeusserungen des Ministers muss ich schliessen, oder vielmehr, ich weiss es gewiss, dass er sehr ungern mich in diese Lage gleich versetzt hat, und dass er nur durch Sie, besonders durch Ihren letzten Brief, dazu bewogen wurde. Wäre Alles nicht so eingetroffen, so wäre ich ganz in Seebecks Hände gekommen, der jetzt noch sehr viel gilt; und dann wäre es mir sehr übel ergangen.

Als ich hier ankam, hatte die Akademie mich schon zum Mitgliede an Klaproths Stelle (des Vorgängers Mitscherlichs) gewählt; der Minister überschickte nämlich Ihren Brief der Akademie, mit der Anfrage, ob die Akademie mich auf dies Zeugniss von Ihnen zum Mitglied

wählen wolle. Weiss (der Mineraloge) war gegen mich, und Seebeck hatte sich ihm angeschlossen. Link (der Botaniker), Rudolphi (der Physiologe), Erman (der Professor der Physik) und Hermbstädt (der Chemiker der Akademie vor Mitscherlich) nahmen mit dem grössten Eifer meine Partei; zwischen Rudolphi und Weiss entstand besonders ein heftiger Streit, der zu sehr harten persönlichen Ausdrücken Veranlassung gab. Weiss ging so weit, dass er, da er weiss, dass der Minister den Professor Klaproth sehr verehrt, einen Ausdruck in Ihrem Briefe, der Klaproth betraf, so auslegte, dass der Minister dadurch sich gekränkt fühlen musste. Als Weiss meine Wahl bei der physikalischen Klasse nicht hintertreiben konnte, so hatte er die Mitglieder der anderen Klassen so gegen mich einzunehmen gewusst, dass ich nur mit einer Ueberzahl von vier Stimmen gewählt wurde; also sehr nahe daran war, zu fallen; die Mittel, die er angewandt hat, müssen mich über den für mich so wenig schmeichelhaften Ausgang trösten. Mit vieler Dankbarkeit muss ich hierbei Hermbstädt erwähnen; mehr als für Weiss und Seebeck wäre es für ihn nützlich gewesen, wenn die Stelle des Chemikers noch unbesetzt geblieben wäre, wenn man mir die Anwartschaft darauf ertheilt hätte, und ich so wenig als möglich Mittel erhalten hätte, mir fortzuhelfen, aber statt mich zu hindern, war gerade Hermbstädt derjenige, der sich meiner annahm und der Weissens Versuche bei den anderen Klassen zu hintertreiben wusste.

Mit vieler Mühe, ja nicht ohne heftige Auftritte mit Seebeck, habe ich es dahin gebracht, dass mir ein Theil der Klaprothschen Wohnung eingeräumt ist, noch ehe die Bestätigung erfolgte; ich habe diese gleich zum Laboratorium eingerichtet, und wir arbeiten (Heinrich Rose und ich) schon seit 8 Tagen; Sie werden im künftigen Sommer (wir freuen uns schon recht sehr auf Ihre Ankunft, die doch gewiss ist?) Ihr Laboratorium ganz darin wieder erkennen; es haben mir die kleinen Einrichtungen doch viel mehr Mühe gekostet, als ich im Anfange dachte; daher kommt es auch, dass wir noch nichts von unsern Arbeiten Ihnen mittheilen können; ich habe über vier Wochen an nichts Anderes denken können, als daran, die ersten Hülfsmittel mir zu verschaffen; jetzt machen mir meine Einrichtungen schon viel mehr Vergnügen, da Manches viel besser gegangen ist, als ich im Anfang dachte; meine Becher z. B. u. a. m. sind recht gut gemacht. Da ich jetzt mit dem Arbeitszimmer fertig bin, so richte ich mir jetzt eine Drechselbank und eine kleine mechanische Werkstatt ein; für das erste Jahr werde ich mir einen Mechanikus zum Gehülfen nehmen, theils um mir durch ihn viele Sachen machen zu lassen, hauptsächlich aber, um selbst Vieles von ihm zu erlernen; ich besuche recht häufig die Werkstätten der hiesigen Mechaniker; sie scheinen mir viel reicher an Hülfsmitteln zu sein, wie die in Stockholm.

Um Ostern fange ich an zu lesen; recht furchtsam, aber mit vielem Vergnügen, denke ich daran; an wissenschaftliche Arbeiten darf ich dann freilich nicht viel denken, denn ich will meine ganze Thätigkeit daran setzen, dass ich so gut lese, als ich es nur kann; denn es wird mir unendliches Vergnügen machen, wenn meine Vorlesungen gefallen sollten.

Von Erman gehe ich immer recht niedergeschlagen; warum bin ich schon jetzt glücklicher wie dieser Mann, der es doch viel mehr verdient, wie ich; ich glaube, er ist mein recht aufrichtiger und guter Freund; fast möchte ich sagen, er liebt mich; ich fühle mich recht glücklich, wenn ich mit ihm spreche. Sein grösstes Glück ist, einen grösseren physikalischen Apparat zu besitzen, recht vollkommene Vorlesungen zu halten, und hier ein physikalisches Seminar einzurichten; jeder Versuch, den er in dieser Hinsicht gemacht hat, ist ihm misslungen und hat ihn vielfach verbittert. Und am Ende erhält jetzt Berlin ein physikalisches Kabinet, der Physiker erhält vielleicht zugleich eine freie Wohnung und viele andere Hülfsmittel; aber dies Alles erhält nicht Erman, der schon viele Jahre vergebens auf eine grössere Thätigkeit hoffte, sondern Seebeck. Warum habe ich eine bessere Lage verdient, wie Erman, der gleiches Interesse wie ich an der Wissenschaft nimmt, und mir an Verdiensten und Entdeckungen bei Weitem überlegen ist, und der bei Weitem gegen den herrschenden Geist in Deutschland und gegen die Philosophie und Liebe zur Philologie nicht so anstösst, wie ich. Trotz aller Verdriesslichkeiten, die ich zu erwarten habe, die ich täglich erfahre, fühle ich mich doch so glücklich, ich stehe nun einmal auf einem Platz, auf dem ich ruhig arbeiten kann, die Umstände mögen sein, welche sie wollen, und von dem mich nichts zurückstossen kann. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 18. November 1822.*

Ehe ich diesen Brief beginne, möchte ich ein Uebereinkommen vorschlagen, das unsere Besprechungen, mögen sie nun schriftlich oder mündlich stattfinden, bedeutend erleichtern dürfte, nämlich, dass wir alle Titulaturen, die namentlich im Schwedischen beschwerlich sind, weglassen und uns sowohl schriftlich wie mündlich mit „Du“ anreden. Da ich annehme, dass mein Ersuchen nicht abgeschlagen werden wird, so mache ich den Anfang und sage Dir aus aufrichtigstem Herzen meinen Dank für alles Vergnügen und für alle Freundschaft, die Du mir und Ansell in Berlin erwiesen hast. . . .

Ich habe jetzt meine Untersuchungen des Karlsbader Wassers abgeschlossen. In einem Briefe an Rose habe ich über einige Stoffe berichtet, die ich darin gefunden habe; seitdem habe ich darin aber

noch mehrere Stoffe gefunden. Ich schreibe hier mein Ergebniss ab, das 1000 Gewichtstheile Wasser voraussetzt:

schwefelsaures Natron	2,58714
kohlensaures Natron	1,25200
salzsaures Natron	1,04893
kohlensaure Kalkerde	0,31219
flussspathsaure Kalkerde	0,00331
phosphorsaure Kalkerde	0,00019
kohlensaure Strontianerde	0,00097
kohlensaure Talkerde	0,18221
phosphorsaure Thonerde	0,00034
kohlensaures Eisenoxydul	0,00424
Kieselerde	0,07504
Spuren von Mangan	—
	5,46656

Auch hier hat das Löthrohr die Phosphorsäure entdeckt.

Ich hatte einige Ocker und Tuffsteine vom Mont d'Or in Frankreich gesammelt, die ich jetzt zum Vergleich (mit diesen) untersucht habe; ich habe darin Phosphorsäure, aber keine Flussspathsäure oder Strontianerde gefunden. Sogar in dem Ocker, dessen Analyse Berthier in Annales de Chimie, Janv. 1822, gegeben hat, habe ich so viel Phosphorsäure gefunden, dass Berthiers Formel nicht richtig sein kann. Noch eine andere merkwürdige Beobachtung habe ich gelegentlich dieser Untersuchung gemacht; dieselbe betrifft den Gehalt des Wassers an Gas bei höherer Temperatur in einem dehnbaren Gefässe, das stärkeren Druck aushält.

Ich habe das Gas im Karlsbader Wasser nach der Temperatur berechnen wollen, indem ich annahm, dass das Wasser, da es Kohlensäuregas abgiebt, mit Kohlensäuregas gesättigt sein muss; dieses Gas ist aber bei + 75° mit $^1/_3$ seines Volumens Wassergas gemischt, und folglich ist es auch das in Wasser zurückbleibende Gas; so lange aber die Capacität des Wassers für sein eigenes Gas unbekannt ist, kann keine Berechnung aufgestellt werden. Dieses zu bestimmen, wäre ein schöner Gegenstand für eine Untersuchung; doch dürfte es ziemlich schwer sein, weil sich das Verhältniss je nach dem ungleichen Raume verändert, der oberhalb des Wassers mit Gas gefüllt wird. Ich fürchte, dass diese Untersuchung eine verwickeltere Berechnung erfordert, als ich ausführen kann.

Mich verlangt recht sehr zu hören, was die Laboranten in der Dorotheenstrasse jetzt thun. Heinrich Rose hat mir das Versprechen gegeben, mich Seebecks Versuche wissen zu lassen, und Seebeck selbst hat mir versprochen, mir ein Exemplar seiner Abhandlung zu senden, sobald sie gedruckt ist. Dieses dürfte sie jetzt wohl sein. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 14. Juni 1823.*

. . . Ich lese jetzt die ganze Chemie in einem halben Jahr, 6 Stunden wöchentlich die eigentliche und eine Stunde den physikalischen Theil; ich war dazu gezwungen, weil ich diesen Winter gerne abwesend sein will, und ich finde auch, dass dies recht gut geht; die Anzahl meiner Zuhöher hat dadurch so sehr zugenommen, dass ich keine Plätze mehr frei habe; auf diejenigen, denen es Ernst ist, kann ich mich verlassen, dass sie vor und nach der Vorlesung das Lehrbuch genau durchlesen, so dass in der Vorlesung selbst die Versuche und die Erklärung derselben mein Hauptzweck sein müssen. Jeden Sonntag habe ich übrigens noch zwei Stunden festgesetzt, um denen, die sich mehr mit der Chemie beschäftigen wollen, die einzelnen Fertigkeiten zu zeigen, und wieviel Interesse diese Leute daran nehmen, kann ich schon daraus sehen, dass in der Zeit, seitdem ich in diesem Semester zu lesen angefangen habe, z. B. schon 25 bis 30 Lampen à double courant von meinen Zuhörern gekauft worden sind; im Allgemeinen ist Ihr Apparat, so wie ich ihn von Schweden mitgebracht habe, was einige Theile anbetrifft, schon in 100 Exemplaren vertheilt, und ich hoffe, dass, wenn auf diese Weise die bequemen und sicheren Apparate in Deutschland verbreitet werden, dies viel zum Studium der Chemie beitragen soll. Das grösste Bedürfniss ist jetzt für uns Ihr Lehrbuch; wenn Sie diesen Brief erhalten, ist schon Alles, was uns Klemming mitgebracht hat, gedruckt; ist es Ihnen möglich, so schicken Sie doch gleich mit der Post die Fortsetzung. . . .

. . . Von meinen neuesten Versuchen schreibe ich Ihnen am liebsten, obgleich noch recht viel bis zu ihrer Vollendung fehlt; mein Goniometer macht mich recht glücklich; ich bin fast auf Sekunden die Winkel zu bestimmen im Stande, und erhalte den Winkel bei einer wiederholten Messung, wenn ich sie unter denselben Umständen angestellt habe, genau wieder von demselben Werth. In diesem Winter, wie die Temperatur so niedrig war, hatte ich einige Messungen mit dem Kalkspath angestellt, die ich jetzt, vor ungefähr sechs Wochen, wiederholte; ich erhielt jetzt ganz andere Resultate; ja sogar, wenn ich des Morgens einen Winkel bestimmt hatte und am Nachmittage die Messung wiederholte, erhielt ich ein verschiedenes Resultat; und im Allgemeinen erhielt ich bei jeder Verschiedenheit der Temperatur andere Winkel, die freilich bei diesen Versuchen innerhalb einer Minute lagen; ich erwärmte nun den Krystall durch ein Quecksilberbad, und wenn ich diesem eine Temperatur von 130° gegeben habe, so erhielt ich eine Differenz von 13′; welche von 0° bis 80° ungefähr 8° 24″ beträgt; ich habe diesen Gegenstand jetzt weiter verfolgt, und das allgemeine Resultat ist Folgendes: (Siehe die betreffenden Veröffentlichungen.)

Sie können leicht denken, dass ich mir, indem ich nun manche Beobachtungen über die Vertheilung des Wärmestoffs in den Körpern zu erhalten hoffe, mir manche träumerische Hoffnung mache, ein bestimmtes Resultat über die Vertheilung der Materie selbst in den krystallisirten Körpern zu erhalten und über den Zusammenhang der Wärme und Materie; ich würde mich noch doppelt glücklich fühlen, wenn die Art der Beobachtung selbst nicht so beschwerlich und abstumpfend wäre.

Ich hoffe mit dieser Arbeit, wenn sie mir einen erwünschten Erfolg giebt, meine Untersuchungen über den Zusammenhang der bestimmten Proportionen und der Krystallformen beschliessen zu können; und nun wäre es mir noch erwünschter, wenn Sie dieses zugleich mit einem kurzen Abriss der Krystallographie in den dritten Theil Ihres Lehrbuchs aufnehmen wollen. Mir würde es sehr lieb sein, wenn wir erst mit diesem Theil um künftige Ostern zu drucken anfangen würden; am liebsten ist es uns natürlich, wenn Sie uns oder Broemmel oder Palmstedt die Uebersetzung überlassen wollen. Ich werde dann diesen Winter, wenn ich ihn in Paris zubringe, zur Ausarbeitung meines Antheils meine übrige Zeit anwenden; ich habe dort vielleicht auch noch Gelegenheit, mich insbesondere über den bloss krystallographischen Theil mit Manchen zu besprechen, so dass ich Ihnen um Ostern mein Manuskript zur Durchsicht überschicken kann.

Vor einigen Monaten war Humboldt (Alexander v. H., mit welchem Mitcherlich später sehr befreundet war) hier; er hat mich recht häufig besucht; er war mit meiner Einrichtung und meinem Laboratorium zufrieden, und hat dies so warm dem Minister und meinen Freunden geäussert, dass ich für meine Einrichtungen ein allgemeineres Zutrauen gewonnen habe, und auch wohl auf eine recht bedeutende Unterstützung zur Ausführung meiner Absichten hoffen darf. Er hat dem Minister vorgeschlagen, mich künftigen Winter nach Paris und London zu schicken, und da Sie diese Reise für die Zukunft auch billigten, so bin ich sehr gerne darauf eingegangen. Humboldt hat sowohl mir als dem Minister versprochen, mir jede Gelegenheit zu wissenschaftlichen Arbeiten zu verschaffen. Ich selbst gehe sehr ungern nach Paris und werde auf jeden Fall nicht sehr lange da bleiben; ich bin hier mit meinen Arbeiten jetzt in einem recht guten Zuge, und ich fürchte, sie sehr zu unterbrechen, jedoch ist eine nähere Verbindung mit Paris für mich von vielem Nutzen; übrigens kann ich meinen Aufenthalt in Paris sehr abkürzen, da die Entfernung zwischen Paris und Berlin aufgehört hat, so gross zu sein; man fährt sehr bequem jetzt in 5 bis 6 Tagen von hier nach Paris. . . .

. . . Humboldts Aeusserungen über das chemische System der Mineralogie will ich Ihnen doch nicht verschweigen, da sie mir viele

Freude gemacht haben; von Hauy sagte er, er sei zu alt gewesen, als dass er sich noch auf irgend eine Veränderung in dieser Wissenschaft hätte einlassen können; übrigens seien Hauys Arbeiten doch nicht ohne Werth, da Berzelius glaube, dass sich Manches davon mit dem chemischen System vereinigen lasse; aus Gesprächen übrigens mit Weiss und Hermbstädt und Andern habe ich deutlich genug gesehen, dass er sich so bestimmt nicht äussern würde, wenn es seine Meinung nicht war, und diese Meinung ist doch wohl als das Echo von dem allgemein herrschenden Urtheil in Paris anzusehen. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Paris, 16. Januar 1824.*

. . . Es scheint das Verhältniss der doppelten Strahlenbrechung zur Krystallfigur ausserordentlich schwer zu entdecken zu sein, Fresnel hat mit mir einige Versuche über die Veränderung der doppelten Strahlenbrechung angestellt, wenn man krystallisirte Körper erhitzt; die doppelte Strahlenbrechung nimmt in demselben Verhältniss ab, wie dies der Fall sein muss nach der Veränderung, die die Krystallfigur der Körper bei Erhöhung der Temperatur erleidet, durch die doppelte Strahlenbrechung kann man die kleinsten Verschiedenheiten in der Ausdehnung entdecken, Verschiedenheiten von wenigen Minuten in den Winkeln. . . .

Ampère (der bekannte Physiker) las neulich eine ganze Stunde lang einen Theil eines Auszugs vom ersten Paragraphen einer Abhandlung, die aus sechs Paragraphen bestand; dieser Auszug war so langweilig, dass man ihn an der Fortsetzung hindern musste; diese Abhandlung enthielt die Ausführung einer Formel für die magnetisch elektrischen Ströme; diese Formel selbst ist von der von Biot gegebenen verschieden, und die Entscheidung, ob seine Formel oder die von Biot angegebene richtig ist, hängt von einem Versuch ab, den er nicht angestellt hat. Seine Apparate, die ich gesehen habe, sind so komplizirt, dass man sie durchaus nicht anwenden kann. Madame Arago erzählt eine recht hübsche Anekdote, die die Konstruktion seiner Apparate recht charakterisirt. Er hat zwei Katzen, die er sehr liebt, eine grosse und eine kleine; diese Katzen, die er immer um sich hat, und die häufig ein- und ausgehen und ihn dadurch zwingen, häufig die Thüre aufzumachen, stören ihn dadurch sehr in seinen Arbeiten; er lässt deswegen in seiner Thür ein grosses Loch für die grosse Katze, und ein kleines für die kleine Katze machen, ohne daran zu denken, dass die kleine Katze auch durch das grosse Loch gehen kann.

Rose (Gustav, der bekannte Mineraloge, der Bruder Heinrichs, mit welchem Mitscherlich bis zu seinem Tode eng befreundet war) lebt mit mir hier zusammen; auch er ist hier nicht ganz zufrieden. Wir haben uns eine ganz andere Vorstellung von den hiesigen Gelehrten gemacht, und

ich bin in der That recht sehr froh, dass Rose an chemischen und krystallographischen Kenntnissen die Mineralogen hier übertrifft; ich habe Brogniart, Brochart, Beudant und Cordier hier gesehen, von denen insbesondere der Letztere sehr schwach ist. Man interessirt sich hier im Allgemeinen sehr für Rose und er findet Alles, was er nur wünschen kann, zu seiner Disposition; seine Abhandlung über den Feldspath hat ihm hier und auch in England, wie ich dies von Reisenden höre, recht vielen Ruf verschafft. Was übrigens das chemische System der Mineralogie anbetrifft, so denkt man schon an kein anderes mehr, Jeder macht sich nur nach seiner Art ein eigenes daraus: Beudant und Brochart schreiben Jeder ein eigenes System der Mineralogie, von dem ich mir nicht viel Gutes verspreche; Beudant hat eine neue Klassifikation nach den Säuren gemacht und die sonderbarsten Formeln angegeben, z. B. der Feldspath ist eine Zusammensetzung einer eigenen Säure, die aus Thonerde und Kieselerde besteht, und sich mit Kali, Natron u. s. w. verbindet.

. . . Du hast mich, mein theuerster Freund, zu sehr in Stockholm verwöhnt, als dass ich mich hier glücklich fühlen könnte, und ich bereue es recht sehr, acht Monate für meine Reise bestimmt zu haben; Alles, was ich hier zu sehen habe, und was man mir zeigen will, hätte ich ebenso gut in den Michaelisferien abmachen können; ich werde sobald als möglich von hier abreisen und wahrscheinlich gleich nach Berlin zurückkehren, und zwar Ende März. Ich gehe wohl nicht nach England und werde diese Reise gewiss aufschieben; wenn wir Dich nicht künftigen Michaelis in Deutschland oder in Berlin sehen können, in diesem Fall werde ich meine Michaelisferien zu dieser Reise anwenden. Meine ökonomischen Verhältnisse zwingen mich auch zu dieser Anordnung; ich verliess Berlin mit dem ausdrücklichen Versprechen des Ministers, mir 600 Thlr. zu meiner Reise zu geben, und würde ohne dieses Versprechen die Reise nicht angetreten haben; auf der Reise selbst aber erhalte ich die Nachricht, dass der König dem Minister die Summe nicht bewilligt hat; und ich bin jetzt ohne weitere Instruktion und ohne Aussicht, auf Kosten des Staates mir hier für meine Vorlesungen und mein Laboratorium irgend etwas anschaffen zu können. Glücklicher Weise hatte ich mich so eingerichtet, dass ich dadurch weder in Verlegenheit kam noch auch ganz gehindert bin, das Nöthigste mitzubringen; aber England werde ich wohl aufgeben. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 1. Juni 1824.*

Willkommen zurück, bester Mitscherlich! Mich dünkt, dass ich Dich, seit Du wieder in Berlin bist, in der Nachbarschaft habe. Ich danke Dir tausendfach für Deinen freundschaftlichen Brief.

... Ich sehne mich recht sehr zu hören, wie Du Dich während der letzten Hälfte Deines Aufenthaltes in Paris befunden hast. ... Was ich während dieser Zeit gethan habe, weisst Du bereits aus meinen Briefen an Heinrich (Rose), und ich erlaube mir, hier eine erweiterte Darlegung meiner für Poggendorffs Journal bestimmten Versuche mit Silicium beizulegen. ...

Ich setze die Versuche über die Flussspathsäure noch immer fort, und nach dem Maassstabe und dem Plane, womit ich begonnen habe, werden sie mich wohl noch lange in Anspruch nehmen. Ich habe Fluortitanate, Fluortantalate, Fluorcirconate (sit venia verbo) untersucht und bin jetzt mit der Untersuchung von Fluorboraten beschäftigt, die recht schwierig ist, in die ich aber hoffe, bald Licht zu bekommen. Tantal habe ich in derselben Weise wie Silicium reducirt und dabei etwas ganz Anderes erhalten, als was ich früher für Tantal ansah, welches das erste Oxyd dieses Metalles zu sein scheint. Die Tantalsäure enthält 31,1 pCt. Sauerstoff und nicht, wie ich früher glaubte, 5,2 pCt. Sobald ich dazu komme, diese Abhandlungen redigiren zu können, werde ich sie Dir nach und nach schicken.

Wöhler (der später so bekannte Chemiker) hat verschiedene merkwürdige Entdeckungen mit Wolfram gemacht, die mir jedoch nicht so weit bekannt sind, dass ich das Ergebniss in wenigen Worten angeben kann.

Neulich haben wir gelegentlich einer Steinsprengung auf Skeppholmen verschiedene Mineralien gefunden, darunter ein schwarzes, das dem Gadolinit ähnlich ist, aber Tantal in geringer Menge enthält und in seiner Zusammensetzung mehr dem Allanit gleicht, und ein feldspathartiges, aber sehr leicht schmelzbares Fossil, das Lithium, Zirkon u. s. w. zu enthalten scheint, so dass wir jetzt alle Tage mitten in Stockholm Steine sammeln, wie wir es früher in Finbo thaten.

Ich habe gerade heute das Heft von den „Annales de Chimie“ erhalten, welches die Analyse der knallsauren Salze enthält. Mit dieser Analyse ist es nie und nimmermehr richtig, denn sie giebt absolut dasselbe Resultat wie Wöhlers Analyse der cyansauren Salze und während Wöhlers cyansaures Kali beim Glühen schmilzt, detonirt das von Gay-Lussac. Ich glaube nicht, dass Wöhlers Versuche fehlerhaft sind, da meine eigenen Zweifel ihn zwangen, sie auf so viele verschiedene Arten zu wiederholen. Ich sehe es für wahrscheinlich an, dass Gay-Lussac bei der Behandlung durch Forttreibung von Wasserstoff und Sauerstoff dazu gekommen ist, cyansaures Silber zu bilden, doch ist es mir bis jetzt nur möglich gewesen, die Abhandlung flüchtig durchzusehen.

... Wöhler lässt Dich grüssen. Dieser junge Mann ist ganz ausgezeichnet durch die Eigenschaften seines Geistes wie auch durch

seinen vortrefflichen Charakter; ich kann ihn mit keinem Andern als mit Dir und den Roses vergleichen, und ich wünsche zum Besten der Wissenschaft und für Deutschlands wissenschaftliche Ehre, dass Ihr mit ihm eine intime Verbindung anknüpfen möchtet. — Leider verlässt er uns zum Herbst, woran ich stets mit Leidwesen denke. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 15. Dezember 1824.*

. . . Von England bin ich glücklich zurück, nach einer recht beschwerlichen Reise, nur Einiges will ich Dir ganz erzählen. In London, wohin ich von hier über Rotterdam in neun Tagen reiste, traf ich Berthier und G. Rose; wir trafen dort Davy, der soeben von Eurem Rendez-vous angekommen war, Faraday, Philipps, Children und Brooke; wir erhielten recht viele Empfehlungen in die Provinzen und reisten nach zehn Tagen ab; zuerst nach Newcastle, wo wir den Basalt quer durch die Kohlenlager gehen sahen, die er in Coaks umgeändert hatte, von dort nach Alstonmoor, um das Blei ausbringen zu sehen; von dort habe ich für Dich ein Stück Baryto-Calcit (kohlensaurer Kalk und Baryt) mitgebracht. Von dort gingen wir über Glasgow schnell nach Edinburgh; am zweiten Tage musste ich mich ins Bett legen, und habe es erst nach fünf Wochen verlassen können. Brewster, der auf dem Lande war, kam herein, uns zu besuchen; er war ganz ausserordentlich gefällig und freundschaftlich und hat zwei ganze Tage mit mir zugebracht, obgleich ich nur liegend mit ihm sprechen konnte und er wenig Interesse aus meinem Gespräche nehmen konnte; viele von seinen Apparaten nahm er mit sich und zeigte sie mir in meinem Zimmer. Brewster ist sonst wenig beliebt in Edinburgh, er hat ganz das Aeussere eines Stubengelehrten und ist im Gespräche sehr befangen, aber voll von Interesse für wissenschaftliche Gegenstände. Er und Jameson redigirten vorher ein Journal zusammen; sie haben sich jetzt getrennt, und Brewster wird Mühe haben, sein Journal, was er jetzt neu anfängt, in Aufnahme zu bringen; er hat mich recht dringend gebeten, ihm von hier aus Notizen und Auszüge zu schicken; ich sammle, soviel ich kann, für ihn zusammen, und ich glaube, dass ich recht daran thue, da sein Journal in England jetzt wohl unstreitig das beste ist. In Edinburgh trafen wir einen Landsmann, Herrn Haidinger (der später bekannte Mineraloge), Mohs' Schüler, der mir sehr lieb geworden, ein Mann von ausserordentlichem Eifer für seine Wissenschaft; er hat viele neue Species gefunden, von denen einige ja auch schon beschrieben sind; ich habe davon einige zur Analyse mitgenommen; er liest diesen Winter in Edinburgh über Mineralogie und wird diesen Sommer bei uns hier zubringen, um sich mit analytischer Chemie zu beschäftigen. Er

wird wohl in Edinburgh zu bleiben suchen; er ist einer der Mitredakteure des neuen Brewsterschen Journals. Wir sind von Brewster und ihm mit dem gegenseitigen Versprechen geschieden, dass wir Alles, was in England und Schottland Neues an Mineralien oder anderen Sachen erscheint, sobald sie es nur erhalten können, zugeschickt bekommen, und von unserer Seite werden wir dies gleichfalls thun. Jameson haben wir nicht gesehen; er hasst die Chemie und das Feuer gleich stark, und hatte also einen doppelten Grund, uns nicht zu besuchen. Nach sechs Wochen gingen wir weiter nach Glasgow; weder Gustav Rose noch Berthier hatten sich von mir getrennt; mit Rose bin ich durch zu alte freundschaftliche Bande verknüpft, als dass ich dies nicht hätte erwarten sollen; von Berthiers Seite war es eine grosse Aufopferung; er hat sechs Nächte bei mir gewacht und viele Mühe und Beschwerde um meinetwillen gehabt; ich habe ihn auf dieser Reise recht liebgewonnen. In Glasgow nahmen uns die beiden bittern Feinde Thomson und Ure recht freundschaftlich auf; ich glaube, du kennst Beide nicht persönlich; Thomson ist sehr pedantisch und im höchsten Grade verlegen; er hat uns viel in Glasgow gezeigt, schien aber vom chemischen Fabrikwesen ungefähr so viel zu wissen, wie vom Analysiren; Ure kannte jenes zwar besser, war aber so wenig mittheilend, dass wir von ihm fast nichts erfahren haben. Thomson schreibt jetzt ein Werk über die Atome, das jetzt schon erschienen sein wird. Von Glasgow gingen wir über Liverpool nach Manchester, wo wir Henry und Dalton besuchten; Henry ist ein junger recht angenehmer Mann, Dalton dagegen sehr sonderbar; er ist Quäker, schon sehr alt, klein und gebückt, und nimmt so wenig Interesse an Jedem, worüber man mit ihm sprechen mag, dass mir auf meiner Reise die Zeit, die wir bei ihm zubrachten, am peinlichsten war, und um so unangenehmer, je mehr ich mich auf seine Bekanntschaft gefreut hatte. Ich traf ihn am Abend noch einmal bei Henry, wo er etwas menschlicher wurde; sein Laboratorium und seine Instrumente waren sehr unvollkommen, wie sich dies auch wohl aus dem, was er von Versuchen bekannt gemacht hat, schliessen lässt. In Dudley, in Birmingham und Oxford waren wir an jedem Ort einen Tag, und sahen an allen drei Orten recht viel, aber doch nichts so, wie wir es hätten sehen können, wenn wir hinreichende Zeit gehabt hätten. Am Ende Oktober waren wir in London zurück; meine Krankheit hatte den grossen Plan unserer Reise zerstört; ich habe zwar viel chemische Fabriken gesehen und auch den Puddlingsprozess in Dudley, allein doch nichts mit dem nöthigen Aufwand von Zeit, und die Zinn- und Bleihütten habe ich gar nicht gesehen, so dass ein Haupttheil von England, Wallis und Cornwallis, mir ganz unbekannt geblieben ist. Von Roh-

eisen und gefrischtem Eisen habe ich Stücke mit mir zur Untersuchung genommen; einiges englische Roheisen enthält viel Silicium, ja das schlesische sogar über 4 pCt., so dass diese Roheisensorten eher Siliciumeisen sind, als Kohleneisen; ich werde diesen Winter noch die Analysen dieser Substanzen vornehmen; unsere Roheisenarten habe ich schon im vorigen Sommer untersucht. . . . In London zurück, besuchten wir Davy, Wollaston und mehrere Andere, die für uns viel Interesse hatten. Von London gingen wir über Ostende, wo uns Berthier verliess, nach Berlin zurück, welche Reise uns recht beschwerlich durch die ausgetretenen Flüsse wurde; in Göttingen waren wir einige Stunden, und haben Stromeier und Hausmann besucht. Davys Lage ist in London sehr unangenehm; ich lege dir einen Artikel aus dem John Bull bei, als ein Maassstab, wie man ihn zu behandeln wagt; ähnliche Artikel sind in mehreren Blättern gegen ihn erschienen.

Wir haben noch keine Nachricht von Wöhler, auf die wir dringend warten; wie ich Deinen letzten Brief erhielt, hatte ich die Hoffnung, ihm zwei kleine Stellen verschaffen zu können; eine bei der Thierarzeneischule, eine andere bei der Gewerbschule; beide zusammen würden ihm ein für den Augenblick hinreichendes Auskommen gegeben haben. . . . Gu. Magnus, der schon seit einem Jahre in meinem Laboratorium arbeitet, hat jetzt seine Arbeiten über die metallischen Pyrophore geendigt. Alle Metalle, vielleicht nur die edlen ausgenommen, die man durch Wasserstoff reduziren kann, und die, weil sie bei der Temperatur, die zur Reduktion nothwendig ist, noch nicht schmelzen oder zusammensintern, man in einem fein vertheilten Zustande erhalten kann, entzünden sich sogleich, wenn sie ausgeschüttet werden. Eisenoxyd z. B. reduzirt sich vollkommen bei einer Temperatur, die kaum über 300° geht, zu metallischem Eisen durch Wasserstoffgas; ausgeschüttet, entzündet es sich augenblicklich; wenn man mit dem Eisenoxyd einen unschmelzbaren Körper z. B. Thonerde niederschlägt, so kann man eine etwas höhere Temperatur anwenden, und die Reduktion findet noch statt. Dies ist bei Kobalt und Nickel gleichfalls der Fall; leichtschmelzbare Metalle dagegen, Blei, Wismuth und andere, verbrennen nie. Aus seinen Versuchen folgt, dass alle metallischen Körper als poröses Pulver die chemische Verbindung der Gasarten befördern, und dass die Erscheinung, die bei Platinapulver entdeckt worden ist, eine ganz allgemeine sei. Er hat die Absorption der Gasarten durch diese Pulver versucht und z. B. gefunden, dass poröses Eisen viermal sein Volumen Kohlensäure absorbirt. Sollte am Ende doch nicht bei dem Platina ein ähnliches Verhalten stattfinden, wie bei der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Sauerstoff vermittelst der Kohle? . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 3. Januar 1825.*

. . . Dank für den Bericht über Deine Reiseabenteuer. Ich erfuhr mit Betrübniss, dass Du in Edinburgh krank gewesen bist und aus Deinem Aufenthalte an dieser Stelle so wenig Vortheil hast ziehen können. . . . Der Journalartikel über Sir Humphry (Davy) ist niederträchtig, doch will ich nicht verneinen, dass seine Manieren Anlass zu Anmerkungen geben können, wenn auch nicht zu so plumpen und gemeinen. Wir trafen uns, wie Du vermuthlich von ihm gehört hast, auf eine Stunde in Helsingborg, nachdem er mich 24 Stunden über die in seinem Briefe für seine Ankunft angegebene Zeit auf sich hatte warten lassen. Er war nicht nur äusserst artig, sondern sogar vertraulich, und ich war mit ihm sehr zufrieden; von Wöhler aber, den ich mit mir hatte, nahm er wenig oder gar keine Notiz. — A propos, Wöhler, so versucht um Alles in der Welt, ihn nach Berlin zu bekommen. Wenn Du ihn kennen gelernt hast, wirst Du ihn als Mensch und Gelehrten gleich hoch schätzen. Es ist eine der grössten Glückseligkeiten des Lebens, Mitarbeiter zu haben, die man nicht anders als lieben kann. — So oft ich eine Stunde Tag habe — es ist nämlich dieses Jahr hier dunkler als gewöhnlich, da kein Schnee das Licht reflektirt und dicke Wolken gewöhnlich die Lichtstrahlen zurückhalten, die für uns bestimmt sind —, arbeite ich im Laboratorium. Die Untersuchung der Flusssäure und die mit dieser Untersuchung verbundenen Nebenarbeiten beschäftigen mich hinreichend, wenigstens bis zu Johanni. Des Morgens und des Abends arbeite ich am Lehrbuche ohne strenge Beschäftigung zu haben, würde ich mich, da die meisten meiner Jugendfreunde und alle meine wissenschaftlichen Freunde vom Schicksal in tausend Richtungen zerstreut sind, bald in einer Einöde befinden, denn ich fühle es jetzt mehr als früher, dass ein thätiger Gelehrter nie darauf rechnen kann, eine Person zu sein oder zu werden, die in den Kreisen des gesellschaftlichen Lebens Anderen Vergnügen bereitet und selbst an Zerstreuungen Genuss findet.

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 25. Juli 1825.*

. . . Wirst Du mir es übel nehmen, wenn ich Dir einen meiner liebsten Freunde zu empfehlen wage; ich meine Haidinger, der in wenig Tagen in Stockholm eintreffen wird; ich war 7 Wochen in Edinburgh krank und das an einem fremden Ort; ich habe damals Haidinger fast täglich bei mir gesehen, und so viele Beweise seines guten Herzens und liebenswürdigen Charakters erhalten, dass er mir sehr lieb geworden ist; ausserdem ist er ein sehr guter Krystallograph, und wird sich alle Mühe geben, das, was ihm an den chemischen Kenntnissen fehlt, sich zu

verschaffen, wodurch alsdann auch seine wissenschaftliche Thätigkeit eine ganz andere Richtung erhalten wird. Er wird vielleicht nur 8 bis 14 Tage in Stockholm bleiben können, da er Allens Sohn auf seiner Reise durch Europa begleitet; einen Theil des Winters wird er hier zubringen, und ich freue mich sehr darauf, nach einem langen Zeitraum, Jemanden wieder zu sehen, der uns mündliche Nachrichten von Stockholm bringen kann.

Wie wir uns Alle gefreut haben würden, wenn Du nach Deutschland gekommen wärst, kannst Du wohl denken, und schon Vieles habe ich von der Reise geträumt, die wir hätten zusammen machen können; lass uns nur die sichere Aussicht, dass Du künftigen Michaelis kommen wirst; ich für meinen Theil werde meine Vorlesungen so einrichten, dass ich, wenn Du willst, mit Dir gehen kann, und wir Schlesien, Sachsen, den Harz oder den Rhein, oder welche Gegend sonst Interesse für Dich hat, besuchen können. Ich habe es mir mehrere Male überlegt, ob ich Dich nicht jetzt in Schonen zu treffen suchen sollte, doch werde ich davon durch viele unangenehme Verhältnisse, in denen ich mich hier befinde, abgehalten; ich werde nur eine kleine Reise machen, um die rheinischen Fabriken zu sehn und mich etwas zu erholen; wahrscheinlich werde ich den 20. August abreisen, über Weimar gehen, und dann nach Elberfeld, und auf der Rückreise meinen Vater besuchen, der so alt ist, dass ich kein Jahr es aufschieben darf, wenn ich ihn mit Gewissheit noch einmal sehen will.

. . . Wöhler lebt hier, wie es mir scheint, recht zufrieden und vergnügt, der Magistrat hat ihn so gestellt, dass er jährlich 800 Rthl. Pr. und freie Wohnung erhält, wodurch er in einer vollkommen freien und unabhängigen Lage sich befindet. Nur eins macht ihn traurig, dass er nirgends hier in Berlin die gastfreundschaftliche Aufnahme findet, die er in Palmstedts Hause fand; und Keiner bedauert ihn mehr als H. Rose, der nächst Wöhler von Natur am meisten mit einem empfänglichen Sinn für diese Empfindungen beschenkt worden ist; doch scheint die Natur an ihn ihre Gaben fruchtlos verschwendet zu haben, wenigstens vermerkt man nichts davon bei der Professorin. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 18. Januar 1826.*

Vor meiner Rheinreise schrieb ich Dir meinen letzten Brief; ich bin schon seit länger als zwei Monaten zurück. . . . Meine Reise war für mich zugleich recht nützlich und angenehm; ich habe mir vorgesetzt, nach und nach in den Ferien die verschiedenen Provinzen des preussischen Staates zu bereisen, und alle einzelnen Theile des bürgerlichen Gewerbes, worauf Chemie bei uns anwendbar ist, auf diesen Reisen durch die Anschauung selbst zu studiren. Die Reise habe ich

mit Gustav Rose und Magnus (dem Physiker) gemacht; in Heidelberg traf Berthier mit uns zusammen. Wir haben zusammen alle Fabrikorte von Westphalen besucht und sind nachher bis nach Namur noch gegangen; in Lüttich, wo sich jetzt viele und grosse Fabriken etablirt haben, sind wir am längsten geblieben. In Bonn waren wir zweimal; ich habe Bischof (den Chemiker und Geologen) lange gesehen und ihn genau kennen gelernt; er hat einen sehr sanften und liebenswürdigen Charakter, und es thut mir sehr leid, dass er nicht nach Stockholm gekommen ist; er arbeitet sehr viel, und mit grossem Interesse; er würde deswegen viel gewonnen haben, wenn er auch nur einige Monate bei Dir gearbeitet hätte, da seine Methoden und Hülfsmittel nicht dem jetzigen Zustand der Wissenschaft angemessen sind. Die Schuld lag am Ministerium; der Geldmangel ist jetzt hier ausserordentlich gross, und da er nur ein geringes Gehalt hat, so hatte das Ministerium ihm Hoffnung zu einer Unterstützung zu dieser Reise gegeben; das Ministerium war aber nicht im Stande, ihm diese zu verschaffen, und so wurde seine Abreise von Monat zu Monat aufgeschoben, bis es zu spät wurde.

Von Paris hat uns Berthier wenig Interessantes erzählt; die Regierung drückt die Gelehrten ausserordentlich, und diese verlassen fast alle ihre wissenschaftlichen Beschäftigungen, um Fabriken anzulegen.

Wie ich höre, ist Gay-Lussac noch in eine andere Unternehmung wieder verwickelt, nämlich eine Fabrik von Bougies transparentes; Gay-Lussacs und Aragos chemisch-physikalisches Wörterbuch ist auch schon weit fortgeschritten; es soll auf einmal erscheinen. Ausser Schweigger in Halle und Gmelin in Heidelberg (den bekannten Chemikern) habe ich keinen Gelehrten auf dieser Reise weiter gesehen; Schweigger ist als Professor, Redakteur und Gelehrter von gleichem Werthe; seine Lage ist für ihn in Halle sehr unangenehm, da man sich jetzt viele Mühe giebt, einen anderen Chemiker dort anzustellen.

Haidinger, wie er Dir selbst geschrieben haben wird, ist schon seit mehreren Monaten hier und verlässt uns noch nicht vor Mitte Februar; es ist mir sehr lieb, dass es ihm hier ebenso gut zu gefallen scheint, als wir an seinem Umgang Freude finden. . . . Er analysirt in meinem Laboratorium sehr fleissig. Ueber das Mohssche Mineralsystem der Mineralogie spreche ich nicht gerne mit ihm; Mohs hat ihn mit vieler Liebe und Zuneigung behandelt, und Haidinger hat ein zu gutes Herz, um nicht mit inniger Dankbarkeit an Mohs zu hängen; er sieht es selbst wohl ein, welche schwachen Seiten Mohs' System hat, aber ich glaube nicht, dass er je etwas daran ändern oder davon abgehen wird, aus Furcht, Mohs zu kränken, und undankbar zu sein.

In meinem Leben hat sich wenig geändert; die Natur hat mir eine Konstitution gegeben, die mir wenig frohe Tage geniessen lässt, jeder

unangenehme Zufall, jede Kränkung macht einen zu tiefen Eindruck auf mich, als dass mir viel ruhige Zeit, in der ich mich über das Angenehme, was mir begegnet, freuen könnte, übrig bliebe. Meine Vorlesungen machen mir das meiste und ungetrübteste Vergnügen; mein Auditorium ist gefüllt, meine Zuhörer scheinen mich zu lieben und zu achten, und dadurch, dass jährlich 200 Leute, die Chemie hier gehört haben, in die verschiedenen Theile von Deutschland sich verbreiten, wird der unvortheilhafte Eindruck grossentheils wieder zerstört, den die Ausfälle, die gegen mich insbesondere fast in jedem chemischen oder mineralogischen Werke, das bei uns herauskommt, gemacht werden, hervorbringen müssen; als eine Probe davon schicke ich Dir mit der nächsten Gelegenheit Marx' Geschichte der Krystallographie.

Mit meinen Versuchen über die Ausdehnung der krystallisirten Körper durch die Wärme habe ich freilich die Resultate, so wie ich sie bekannt gemacht habe, bestätigt gefunden; aber noch keine einzige von den schönen Hoffnungen, die ich mir gemacht hatte, ist eingetroffen; ich meine nämlich irgend einen Zusammenhang zwischen der Ausdehnung der Körper durch die Wärme und Grösse der Axen der Krystalle oder den Winkeln zu finden; gerade der Körper, der, wenn die Verschiedenheit der Winkel (Entfernung der Atome) einen Einfluss auf die Ausdehnung durch die Wärme hätte, sich in einer Richtung nur wenig anders ausdehnen sollte, als in der anderen, der Gyps, zeigt eine grössere Verschiedenheit als alle anderen Körper; ich glaubte, dies rühre von Wasser her, Du kannst wohl denken, wie froh ich über ein solches Resultat gewesen sein würde, da es mir dadurch möglich war, die Anordnung der Wasseratome in den Krystallen zu bestimmen; ich nahm eine sehr wasserhaltige Substanz, schwefelsaure Bittererde, und fand dabei kaum eine bemerkbare Differenz. Beim Bittersalz habe ich ein recht interessantes Verhalten gesehen; das Bittersalz krystallisirt bei verschiedenen Temperaturen verschieden; (dies thun ausserordentlich viel Körper, z. B. schwefelsaures Eisen, schwefelsaures Natron, kohlensaures Natron u. s. w., bei diesen letzteren liegt aber der Grund darin, dass die Menge des Krystallwassers verschieden ist; so ist es auch, wie Du wohl aus einer Abhandlung von Gmelin gesehen haben wirst, mit dem Einwurf, den mir Marx gemacht hat, auf den ich, glaube ich, wohl nicht gut antworten konnte, da die ganze Abhandlung zu viel schlechten Willen verrieth). Wenn man einen schönen Krystall von Bittersalz in Alkohol kocht oder in Oel bis zu 50° bis 60° R. erhitzt, so verliert er seine Durchsichtigkeit, schmilzt durchaus nicht, und wenn man ihn nachher entzwei bricht, so besteht der grosse Krystall aus einer Anhäufung von einer grossen Anzahl kleiner Krystalle, die die andere Form des Bittersalzes haben, die man erhält, wenn man eine Auflösung

bei einer Temperatur von 50° bis 60° krystallisiren lässt; ich habe in beiden Formen dieselbe Menge Krystallisationswasser gefunden, so dass man also im Stande ist, die schwefelsaure Bittererde aus der einen Form in die andere umzuändern, bloss dadurch, dass man die Krystalle einer erhöhten Temperatur von wenig Graden aussetzt und, was sehr sonderbar ist, ohne dass die Masse schmilzt; die Atome verändern also ihre relative Lage, ohne in flüssigen Zustand überzugehen.

... Ich habe die doppelte Strahlenbrechung bei so vielen Mineralien und anderen Substanzen, als ich nur dazu tauglich fand, bestimmt; mein Hauptzweck bei dieser Untersuchung, ein Gesetz zwischen den Winkeln oder der Entfernung der Atome und der doppelten Strahlenbrechung zu finden, ist mir auch bei dieser Untersuchung nicht gelungen; ich habe z. B. die einfache und doppelte Strahlenbrechung beim sauren, arseniksauren und phosphorsauren Kali und bei den beiden isomorphen Ammoniaksalzen bestimmt; bei beiden aber eine Verschiedenheit von einem Sechstel des Werthes der ausserordentlichen Strahlenbrechung gefunden, so dass die doppelte Strahlenbrechung nicht allein von der Krystallfigur, sondern auch von der Natur der Materie abhängig ist. ...

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 18. Juli 1826.*

Seitdem ich Dir das letzte Mal schrieb, hat sich Alles für mich sehr verändert, und ich befinde mich in einer ganz anderen Lage. In den ersten Monaten meiner Ehe, die so glücklich anfing, hat mich das grosse Unglück getroffen, meinen Vater zu verlieren, der vier Monate lang an einem Unvermögen, zuerst feste Speise, dann nasse hinunterzuschlucken, litt und zuletzt langsam am Hungertode gestorben ist; seit drei Wochen habe ich die Nachricht von seinem Tode; von Woche zu Woche erhielt ich Nachrichten von seiner zunehmenden Krankheit, die die letzten Monate mich unendlich unglücklich gemacht haben.

Meine Frau sucht mich durch ihre grosse Liebe und Anhänglichkeit auf alle Weise für den erlittenen Verlust zu entschädigen; ich lebe mit ihr sehr glücklich und recht zufrieden; ich würde mich nie zu einer Ehe entschlossen haben, wenn ich nicht mit ziemlicher Gewissheit mein künftiges häusliches Leben hätte voraussehen können; doch beruhigt es mich unendlich, dass ich mich in keiner meiner Erwartungen getäuscht gefunden habe, was ich jetzt, da ich schon über 4 Monate verheirathet bin, mit Sicherheit bestimmen kann. Du scheinst mir in Deinem Briefe etwas besorgt über meine jetzige Lage und den Stand meiner Frau zu sein, und gewiss war es sehr unrecht, dass ich darüber Dir nicht schon viel früher geschrieben habe. Meine Frau ist eine geborene Königsbergerin; sie hat sich bis zum Ostern vorigen Jahres dort aufgehalten;

seit ihrem 8. Jahre hatte sie ihre Eltern verloren und lebte dort in einer fremden Familie, in der sie mit vieler Liebe erzogen wurde. Ihr Schwager, zu dem nach und nach auch die anderen Verwandten meiner Frau nach Berlin gekommen waren, bewog auch sie, diesen Winter hierher zu kommen. Meine Frau, die damals 21 Jahre alt war, hatte bis dahin den grössten Theil ihrer Zeit auf Sprachen und Wissenschaften verwandt, unter andern zweimal Physik und Chemie bei Hagen sehr fleissig gehört, aus welcher Zeit ich noch ein sehr sorgfältig ausgearbeitetes Heft besitze. Hagen gab ihr Empfehlungen an die Rosesche Familie mit, und gleich bei ihrer Ankunft lernte ich sie dort kennen. Ich hatte weder eine Frau noch ein unverheirathetes Mädchen mit so vielen Kenntnissen und Interesse für meine Wissenschaft kennen gelernt als sie, und da sie dabei so anspruchslos, so gut und liebenswürdig war, wie ich mir es für meine Frau nur wünschen könnte, so hatte ich durchaus keinen Grund, mich zu bedenken; und was sie anbetraf, so hatte sie schon früher von mir in der Hagenschen Familie erzählen hören, von der mehrere Mitglieder hier in Berlin uns auf längere Zeit besucht haben; sie war, nachdem sie hier 2 Monate gewesen war, meine Braut und nach 3 Monaten meine Frau und seit 5 Monaten bin ich ein recht glücklicher Ehemann. Für mein häusliches Glück hätte ich mir nie eine bessere Frau suchen können; aber auch für meine wissenschaftlichen Arbeiten sehe ich einer schönen Zukunft entgegen; meine Frau wird Alles, was sie in dieser Hinsicht für mich thun kann, aufbieten und jede Aufopferung machen; auch kann ich von der ökonomischen Seite durchaus ruhig und unbesorgt sein. Der Vater meiner Frau war der reichste Kaufmann in Königsberg; er besass über eine Million; wie meine Frau 8 Jahre alt war, verlor er durch den grossen Brand sein ganzes Vermögen und starb wenige Monate nachher; ihr mütterliches Vermögen blieb ihr noch; so können wir einer sorgenlosen Zukunft entgegensehen, und ich werde nie gezwungen sein, aus der Wissenschaft eine melkende Kuh zu machen.

... Ich habe Dir so viel von der glücklichen Lage meiner Angelegenheiten geschrieben, dass ich die unangenehmen Verhältnisse Dir auch nicht verschweigen will, in denen ich mich in den letzten 3 Jahren befunden habe, besonders da sie jetzt aufgehört haben, für mich drückend oder gefährlich zu sein. Von allem dem, was ich vom Ministerium hier zu erwarten hatte und erwarten konnte, habe ich nichts erhalten; im Gegentheil hat sich Alles sowohl hier, als ganz besonders auch auf den anderen Universitäten für den Fortgang der Chemie sehr verschlimmert. Auf ausdrücklichen Wunsch des Ministers reiste ich vor 3 Jahren nach Paris, mit dem Versprechen, mir die Reisekosten zu ersetzen und mich zum Ankauf von Instrumenten und anderen Gegen-

ständen zu unterstützen. Auf der Reise, nachdem ich Berlin schon 2 Monate verlassen hatte, erhielt ich die Nachricht, dass der König dem Ministerium die Bewilligung einer Summe abgeschlagen habe, und dass das Ministerium keine weiteren Fonds zu diesem Zweck zu verwenden habe; nach Berlin konnte ich nicht wieder zurückkehren, und da ich von meiner Mutter Vermögen, welches ich aber damals nicht liquide machen konnte, besitze, so habe ich mir das Geld, was mir fehlte, von hier aus vorschiessen lassen; ich kehrte nach Berlin von Paris zurück, um den Sommer hier zu lesen, und ging dann von hier nach England um Michaelis; der Minister hat mich ohne Entschädigung für beide Reisen gelassen. Wie ich von Schweden hierher kam, hatte ich die ausserordentliche Professur der Chemie bei der Universität erhalten; ausserordentlicher Professor ist hier ungefähr, was Adjunkt in Schweden ist. Meine Vorlesungen waren besuchter, wie die irgend eines anderen Professors der Chemie und mit die besuchtesten auf der hiesigen Universität. Nach 3 Jahren erhielt ich die ordentliche Professur; für die ordentliche Professur ist etatsmässig ein Gehalt von 1200 Thlrn. bestimmt. Alle anderen Professoren sind noch bedeutender dotirt; ich hatte vorher ein Gehalt von 600 Thlrn.; man hat mir diese 600 Thlr. gelassen und die andere Hälfte zurückgehalten. Ich hatte bestimmt darauf gerechnet, das etatsmässige Gehalt zu erhalten, und darnach meine Einrichtungen getroffen. Ich war in Berlin, wo es so theuer als in einer englischen Stadt ist, in 3 Jahren um 2000 Thlr. zurückgekommen. Gilbert war in Leipzig gestorben, der Professor der Chemie ist seit langer Zeit invalide. Das sächsische Ministerium wünschte der Fabrikanten wegen etwas für Chemie zu thun; es trug mir diese Stelle an, mit dem Versprechen, mir alle Hilfsmittel, deren ich bedürfen würde, zu verschaffen, und zugleich mit einem Gehalt von 1700 Thlrn. Ich reiste selbst darauf nach Leipzig, um die Lage dort kennen zu lernen, und fand sie sehr günstig; bei meiner Zurückkunft setzte ich dem Ministerium meine Lage auseinander und legte ihm das Anerbieten vor, was mir in Leipzig gemacht worden war, indem ich um eine bestimmte Erklärung bat, ob das Ministerium mir die Ausgaben, die das Laboratorium verursachte, ersetzen wolle, und das dem Professor der Chemie etatsmässig bestimmte Gehalt mir ertheilen könne. Ich erhielt schriftlich das Versprechen, dass vom 1. Januar 1826 die Erhöhung meines Gehaltes stattfinden solle, und dass das Ministerium die Kosten des Laboratoriums tragen wolle. Das Ministerium suchte darauf die Akademie zu bewegen, einen Theil der Ausgaben fürs Laboratorium zu tragen und dazu die Summe von 300 Thlrn. festzusetzen. Obgleich unter Andern Rudolphi mich sehr unterstützte, so wurde dies durch Weiss's, Seebecks und Buchs Bemühungen abgeschlagen. Diese letztere Verhandlung ist mit so vieler Erbitterung von ihrer Seite und

auf eine für mich so höchst kränkende Weise durchgeführt worden, dass ich mir vorgenommen habe, keinen weiteren Schritt zu thun, obgleich schon ein halbes Jahr verflossen ist, ohne dass ich irgend eine Nachricht vom Ministerium erhalten habe. Für Mediciner ist ein Examen in der theoretischen Chemie hier jetzt eingerichtet; Link, der schon das für Botanik hatte, hat auch dieses erhalten, obgleich der Minister mir mündlich die Zusicherung ohne mein Bitten gegeben hat, und ich von der Medicinal-Abtheilung dem Minister vorgeschlagen bin; es hängt von diesem Examen meine ganze künftige Thätigkeit als Lehrer der Chemie ab. Ich habe mir die Lage als Professor der Chemie mit den dazu sonst gehörenden Prüfungen als das angenehmste Verhältniss für mich nur gedacht, und ich sehe mit Betrübniss, dass mir Vieles davon zerstört wird.

Meine Vorlesungen machen mich noch immer recht glücklich und entschädigen mich für das, was mir auf der einen Seite abgeht; ich habe über 100 Zuhörer in vorigem Semester und auch jetzt mehr, als sitzen können. Im Uebrigen haben die Verhältnisse beim Ministerium keinen weiteren schädlichen Einfluss auf meine häusliche Ruhe, da ich durch das Vermögen meiner Frau und mein eigenes, welches mir jetzt nach meines Vaters Tod zugefallen ist, vollkommen mein Auskommen habe, auch wenn ich die Professur einst aufgeben sollte.

Ich hoffe, Dir mit meinem nächsten Briefe einen Bogen mit mehreren kleinen Abhandlungen zuschicken zu können; ich will hier, wie Du es einst früher gemacht hast, auf meine Kosten meine Arbeiten drucken lassen, um nicht mehr von dem Einfluss, den Seebeck u. A. auf Journale ausüben können, abzuhängen; ich habe mehrere Hundert Salze vor mir liegen, die krystallographisch beschrieben werden sollen. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 11. November 1826.*

. . . Bei meiner Zurückkunft traf ich Humboldt hier, der mich mit derselben Freundschaft aufgenommen hat, wie vorher; er ist hier gewöhnlich beim Könige, und es ist keinem Zweifel unterworfen, dass, wenn eine Stelle im Ministerium vacant werden würde, er Minister werden würde, was er auch zu wünschen scheint; für Physik und Chemie würde dann freilich eine neue Periode eintreten; er geht in 14 Tagen wieder nach Paris zurück. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 30. Mai 1827.*

. . . Heeren hat vor einiger Zeit eine Abhandlung über die unterschwefelsauren Salze bekannt gemacht und mir einige Einsendungen gemacht; ich habe diese Krystalle, das unterschwefelsaure Silber ausgenommen, schon seit längerer Zeit mir dargestellt und ihre Krystallfigur bestimmt; das unterschwefelsaure Kali ist z. B. rhom-

boëdrisch und ganz verschieden vom schwefelsauren; der unterschwefelsaure Baryt mit vier Atomen Krystallwasser hat durchaus keine Aehnlichkeit mit dem Schwerspath, dagegen sind die Krystallformen des unterschwefelsauren, strontiansauren Kalks und Bleioxyds einander vollkommen gleich und isomorph, wie dies auch ganz zum kohlensauren Blei, Strontian und Aragonit und zum Apatit und phosphorsauren Blei passt. . . .

Humboldt ist hier schon seit vier Wochen, und wir erwarten, da sein Einfluss hier sehr bedeutend ist, sehr viel Gutes durch ihn; er hat sich sehr viel und lebhaft für uns interessirt. Sonst hat seit einiger Zeit sich hier wieder eine Gesellschaft von Naturphilosophen gesammelt, die ein Rezensirinstitut angefangen haben, in dem sie dem gesunden Menschenverstand den Krieg erklären; auch vom Lehrbuche ist daraus eine Rezension von Pohl, dem Rezensenten für Chemie und Physik, erschienen; dies Institut wird vom Minister, von dessen Räthen einer, der Geheime Rath Schulz, mit zu diesen Naturphilosophen gehört, so sehr begünstigt, dass er jährlich eine Summe von 4000 Thlrn. zur Unterstützung angewiesen hat. Seebeck ist zwar gegen dies Institut sehr erbittert, doch sieht er es gerne, wenn irgend ein ausgezeichneter Mann getadelt wird, so dass ich ihn nicht ganz davon freisprechen kann, dass er nicht irgend einen indirekten Einfluss auf die Rezension des Lehrbuchs gehabt habe. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 25. September 1827.*

Ich hoffe, dass mein Brief von Aerup angelangt ist. Ich erneuere meine warmen Danksagungen für alle Freundschaft, die Du mir erzeigt, und alles Vergnügen, das der Verkehr mit Dir während meines Aufenthaltes in Berlin mir bereitet hat. . . .

Nordenskiöld beabsichtigt sein neues Mineralsystem zu veröffentlichen, worin er die Gruppen, in denen er die Körper nach dem elektrochemischen System geordnet hat, nach der Anzahl der Atome bildet. Er hofft, in dieser Weise Mohs System mit dem chemischen verbinden zu können. Es ist interressant, diese Ausgleichung zu machen, so weit es sich thun lässt, auf sie aber eine systematische Aufstellung zu gründen, ist zu früh, und vielleicht erweist es sich auch in Zukunft als falsch. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 27. September 1827.*

. . . Unsere Freunde sind alle abgereist, nur Humboldt ist allein noch hier; seine grosse Anhänglichkeit und Liebe, die er für Dich bei so vielen Gelegenheiten uns auch noch jetzt zeigt, macht mir ihn noch mehr achtungswerth, und es wäre mir in der That leid, wenn er durch sein

eigenthümliches Betragen einen unangenehmen Eindruck bei Dir zurückgelassen hätte. Magnus ist mit dem Braunstein ganz fertig und hofft um 9. bis 12. Oktober abzureisen, so dass er gegen Ende Oktober in Stockholm ankommt. Gustav Rose ist schon mitten in Ungarn, sein letzter Brief war von Ofen; er war 14 Tage in Wien, wo Mohs Alles, was er nur konnte, für ihn gethan hat; Haidinger ist als Professor der Mineralogie nach London berufen worden, was mir eine recht grosse Freude gemacht hat. Bischof war von Bonn hierher gereist, um Dich noch hier zu treffen, er wird hier bis gegen die Mitte des Oktober bleiben.

Wöhler ist schon seit 2 Tagen wieder zurück; wir Alle sind aber so unthätig in dieser Zeit gewesen, dass ich Dir nichts von unseren Arbeiten schreiben kann. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 18. November 1827.*

. . . Mit Frankreich und England scheint jeder Versuch, Dein Lehrbuch dort in Uebersetzung herauszugeben, wenigstens keinen sicheren Ausgang zu versprechen; soviel ich weiss, hat Fresnel nur mit Mühe 2 Friedrichsdor erhalten können, und die französischen Gelehrten scheinen es als einen Eingriff in ihre Rechte anzusehen und als eine Entziehung eines Theils ihrer Einkünfte, wenn ein Fremder in Paris ein Lehrbuch drucken lassen würde, und ich glaube nicht, dass Thénard sich ganz ruhig verhalten würde. Gay-Lussac würde unstreitig ein besseres Compendium schreiben, als Thénard; er soll es aber nicht zu unternehmen wagen, weil er fürchtet, dabei zu verlieren. Von einem Verleger in Paris kann man nur soviel Honorar erhalten, als die Uebersetzung kosten würde. Ungünstiger soll das Verhältniss noch in England sein; ungünstige Rezensionen würden von allen Seiten kommen, aus Neid und Furcht zu verlieren, und Haidinger ist der Meinung, dass ein Verleger es nicht wagen würde, ein solches Verlagwerk zu übernehmen. So ist die Meinung unserer Freunde über diese Uebersetzungen, und ich möchte diese, so wie ich besonders die englischen Gelehrten kenne, die zu den am wenigsten idealen von Europa, wie z. B. Thomson und Ure gehören, für die richtige halten.

Glücklicherweise bietet sich jetzt für England eine andere sehr schöne Gelegenheit dar, um Deine chemischen Arbeiten auch für den Gewinn vortheilhaft anzuwenden. Die Encyclopaedia britannica ist von Allan in Edinburgh und noch zwei Anderen gekauft worden; Allan beschäftigt sich hauptsächlich mit der Redaktion; die chemischen Artikel sollen alle neu bearbeitet werden, und Allan wünscht insbesondere, dass Du Deinen Beitritt zu diesem Werk nicht versagen möchtest. Welche Bedeutung sie diesem Werke geben wollen, kannst Du aus dem

bedeutendem Honorar schliessen, das zu 15 £, ungefähr 200 Rdhl. S. Banco für den Quartbogen festgesetzt ist. Ausserdem ist dies doch auch eine gute Gelegenheit, viele Deiner Entdeckungen gegen die Anmaassung Davys und anderer englischen Chemiker geltend zu machen. Jch habe Haidinger, der in diesen Tagen Allan schreiben wird, unter der Bedingung Hoffnung gemacht, dass die Redaktoren Dir die Auswahl aller Artikel aus der Chemie zuerst überlassen, und die andern, die Du nicht bearbeiten willst, Andern übertragen werden; es scheint mir, dass wenigstens in äusserer Hinsicht dieses Anerbieten viel vortheilhafter und sicherer ist, als wenn Du als eigenes Unternehmen eine Uebersetzung in England herausgeben würdest. . . .

Ich habe eine mühsame Beschäftigung mehr erhalten, die mir ebenso viel Unruhe als Vergnügen macht; wahrscheinlich auf Humboldts Antreiben hat sich der König bestimmt, seinem jüngsten Sohn, der jetzt 18 Jahre alt ist, Unterricht in der Chemie und in der Physik geben zu lassen, und mir diesen Unterricht übertragen. Die ersten Stunden habe ich schon gegeben, und bis jetzt habe ich noch Ursache, sehr zufrieden zu sein.

Humboldt hält hier jetzt Vorlesungen über physikalische Geographie, und zwar in zwei verschiedenen Abtheilungen, wovon die eine von über 800 Personen besucht werden wird; wenn sein Einfluss so bleibt, wie es jetzt ist, so dürfen wir hier einer recht guten Zukunft entgegensehen. Der Sinn und die Achtung für die Wissenschaft ist bei uns in allen Ständen sehr gross, und wenn von der nächsten Umgebung des Königs ein solcher Anstoss ausgeht, so hat dies einen nicht zu berechnenden Einfluss; man erzählt, dass der ganze Hof zu seinen Zuhörern gehören wird. So häufig ich mit Humboldt irgend etwas zu thun gehabt habe, so kann ich nicht genug seine Gefälligkeit und guten Willen rühmen.

. . . Vor einigen Tagen kam Haidinger hier an; er reist übermorgen wieder ab; was er von England erzählt, ist nicht das Beste; Brewsters Journal geht so schlecht, dass er den Verlag selbst übernommen hat; Jameson ist glücklicher mit dem seinigen, weil er Professor regius ist; Brewster, erzählt mir Haidinger, hat sich vorgesetzt, wenn die englische Encyclopädie fertig ist, nach Dresden oder nach sonst einem wohlfeilen Orte zu reisen; er hat Edinburgh verlassen, weil es dort zu theuer für ihn war, und lebt jetzt auf dem Lande. An der Londoner Universität ist noch Manches nicht regulirt; wird eine Professur für Mineralogie eingerichtet, so wird sie gewiss Haidinger zufallen. Haidinger geht jetzt nach Elbogen, wo er den vierten Theil der Porzellanfabrik besitzt, und wird dort ein Compendium der Mineralogie schreiben. Gustav Rose ist glücklich von Ungarn zurückgekehrt.

Vom Brom kannst Du 3 Unzen mit der ersten Gelegenheit erhalten. Darf ich aber auch um die flusskieselsauren Salze bitten? Beschäftigt sich Lagerhielm noch mit den Analysen der Eisensorten? Ich werde zu einer ähnlichen Arbeit, auf die ich mich schon früher habe einlassen müssen, vom Kriegsministerium gezwungen, jedoch bloss in Beziehung aufs Kanoneneisen. . . .

Hierüber schreibt

Berthier an Mitscherlich. *4. April 1825.*

Herr Fresnel ist sehr ungehalten darüber, dass Sie an der Vervollkommnung der deutschen Artillerie arbeiten; er behauptet, dass dies keine Arbeit für einen Gelehrten sei, und fürchtet, dass Sie darüber die Atome, die Isomorphie u. s. w., die in Ihr Bereich gehören, aus den Augen verlieren werden. Ausserdem meint er, müsse dem eine schlimme Absicht zu Grunde liegen, und viele Ihrer vervollkommneten Kugeln würden in unser Lager fliegen. Ich bin nicht ganz seiner Meinung; Ihre Untersuchungen über den Guss werden jedenfalls der Menschheit von Nutzen sein, sollten sie auch nur dazu führen, dass wir bessere Kochtöpfe machen lernen; und was die Kugeln anbelangt, so bin ich ganz ausser Sorge.

P. S. Herr Clark hat in Brewsters Journal über geglühtes phosphorsaures Natron etwas bekannt gemacht, das ich bestätigt finde, und sehr sonderbar ist; Du hast das letzte Heft wohl selbst; ich habe Phosphorsäure geglüht, und so dieselbe Erscheinung hervorbringen wollen, jedoch nicht erhalten; das sogenannte Pyrophosphat mit phosphorsaurem Ammoniak verbunden, giebt dasselbe Doppelsalz wie das gewöhnliche mit derselben Form; ich werde noch einige andere Versuche zuerst machen.

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 8. Dezember 1827.*

. . . Dank für die Nachricht, die Du mir über die Encyklopedia britannica gegeben hast. Wenn ich dafür etwas liefern soll, so ist es wohl das Beste, dass Allan mir seine Vorschläge macht. Ich bin zwar kein grosser Freund der encyklopädischen Litteratur, doch könnte es sein, dass ich künftig Zeit erhalte, um einige Artikel zu schreiben, und in diesem Falle will ich mich dem nicht entziehen. . . .

. . . Ich habe Brewsters Journal nicht und weiss daher nicht das Geringste von Clarkes Pyrophosphat, anlässlich dessen übrigens Poggendorff in einem Briefe an Magnus unsere Neugierde weckte, ohne sie, gleich Dir, zu befriedigen. Ist es etwas Anderes als eine Verglimmungserscheinung, gleich derjenigen des Gadolinites und der antimonsauren Salze? Falls es nichts Anderes ist, so trifft dasselbe mit phosphorsaurer Ammoniakbittererde ein, die langsam von ihrem Ammoniak befreit und nachher zum Glühen erhitzt wird. Es brennt

recht brillant. Zuweilen lässt es sich nicht erzeugen; die Ursache, weshalb es dann misslingt, habe ich nicht zu erforschen versucht. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 20. Januar 1828.*

. . . Gewiss werde ich nichts versäumen, was in England oder Frankreich für die Herausgabe Deines Lehrbuchs vortheilhaft sein kann. . . . Ich habe soeben einen Brief von Berthier erhalten, der mir schreibt, dass Fresnel mit Kuhlmann zusammen, derselbe, der Karstens Eisenhüttenkunde übersetzt hat, die Uebersetzung und Herausgabe wieder beginnen; ich habe sogleich Berthier geschrieben und hoffe durch ihn die beste Auskunft zu erhalten. Von Haidinger und Allan haben wir noch weiter keine Briefe; er schrieb von hier aus gleich nach Edinburg; ich glaube, dass es Allan am liebsten sein wird, wenn Du ihm selbst über die Anordnung und Redaktion der chemischen Artikel einen Vorschlag machen willst, dem er folgen kann. Ich werde Haidinger, sobald ich seinen Aufenthalt weiss (er ist von hier über Böhmen nach Wien und Steiermark gegangen und wird in diesen Tagen nach Elbogen, wo die Brüder ihre Fabrik haben, zurückkehren, um dort mehrere Monate zu bleiben), schreiben, dass Allan Dir direkt schreibe. . . .

. . . An wissenschaftliche Arbeiten werde ich bis Ostern nicht viel denken dürfen. Meine Vorlesungen kosten mich den Vormittag, und der Unterricht des Prinzen nimmt mir den Nachmittag fort; ich beschäftige mich jetzt nur hauptsächlich mit der Ausarbeitung früherer Beobachtungen. Was ich Dir im letzten Brief von den Pyrophosphaten schrieb, war das Wenige, was Clarke darüber bekannt gemacht hat; ich habe jetzt mehrere Beobachtungen darüber gemacht. Phosphorsäure sowohl als phosphorsaure Salze erleiden eine Veränderung in ihren Eigenschaften, wenn sie geglüht werden, ohne ihre quantitative Zusammensetzung zu ändern; ich habe mir viele Mühe gegeben, das Verglimmen zu beobachten, es gelang mir nicht, es ist die Wärmeentwickelung bei den phosphorsauren Salzen vielleicht zu unbedeutend, doch ist diese Thatsache vollkommen dieser Erscheinung analog; die meisten sauren phosphorsauren Salze, z. B. saures phosphorsaures Kali, werden unlöslich in Wasser. Am charakteristischsten ist die Fällung der Silbersalze; es fällt das neutrale Salz ($1:2^1/_2$) nieder bei den pyrophosphorsauren Salzen, das basische bei den gewöhnlichen. Phosphorsäure geglüht, giebt mit Silbersalzen einen weissen, also die neutrale Verbindung, hat sie aber lange gestanden, einen gelben Niederschlag; die basische Verbindung, und zwar die Phosphorsäure, die das Eiweiss fällt, giebt den weissen Niederschlag; dies hängt also aufs Innigste mit Deinen Beobachtungen zusammen. Es ist mir nicht gelungen, diese Säure mit den Basen zu pyrophosphorsaurem Salze zu verbinden; es entstehen alsdann die gewöhnlichen

phosphorsauren Salze, doch kann man diese Säure dadurch an andere Basen binden, dass man das Silbersalz z. B. mit kaustischem Kali oder Natron behandelt. Ich habe verschiedene andere Verbindungen, z. B. molybdänsaures Natron, borsaures Natron geglüht, ohne eine ähnliche Erscheinung zu beobachten. Ich weiss diese Erscheinungen nur durch einen Verglimmungsprozess zu erklären, und da Du diesen bei der phosphorsauren Ammoniakbittererde beobachtet hast, so ist dies wohl keinem Zweifel unterworfen.

Seitdem Humboldt hier ist, scheint eine neue Sonne uns hier aufgegangen zu sein; es ist zwar noch nichts Bestimmtes geschehen, allein Ministerium und Akademie nehmen ein ganz neues Interesse an Chemie und was dahin gehört. Vom Ministerium selbst aufgefordert, habe ich einen Bericht jetzt über die Anlage einer Anstalt zum Unterricht für künftige Lehrer der Chemie und Physik auf Gymnasien zu machen, eine Anstalt, in der sie praktische Anleitung zum Experimentiren erhalten sollen. Auf jedem Gymnasium ist ein Lehrer der Physik, der dann die allgemeine Chemie damit verbinden würde, angestellt, der 800 bis 1200 Thaler Gehalt erhält; dadurch würden wir 40 bis 50 Stellen im Staate für Chemie und Physik erhalten, statt dass wir jetzt kaum vier haben. Zugleich würden sich an eine solche Anstalt noch viele andere Einrichtungen knüpfen lassen. Humboldt hat sich in jeder Hinsicht für uns sehr thätig bewiesen, und es schmerzt mich in der That recht sehr, dass Du Dich manchmal nicht so ganz wohl mit ihm fühltest. . . .

Von Berthier habe ich seit einigen Tagen Briefe erhalten; Du weist wohl, dass ich so schwach bin, und mich sehr über die Wahl zum Korrespondenten gefreut habe, abgerechnet, dass es für mich hier von besonderem Vortheil ist. Von Paris hört man nur traurige Nachrichten; Thénard, der Deputirter geworden ist, wird durch Dumas vertreten, der Jesuit sein soll. Es erscheint ein neues technisches Journal in Paris von Dumas, Payen und Anderen redigirt. Von Gay-Lussac sollen Leçons de Physique herausgekommen sein, wir haben sie jedoch noch nicht erhalten. Arago soll noch immer nicht recht wohl sein, und wie es mit Gay-Lussac eigentlich steht, bleibt allen seinen Freunden ein Räthsel; sein mürrischer Charakter hat sich sehr ausgebildet. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 22. Februar 1828.*

. . . Ich habe gerade in diesen Tagen die Redaktion der Pflanzenchemie beendigt. Ich habe mir viel Mühe gegeben, um Ordnung hineinzubringen; wir wollen sehen, wie mir dies geglückt ist. Die bisher befolgte Weise, die Produkte der organischen Natur ganz wie diejenigen

der unorganischen aufzustellen und zu behandeln, ist die vornehmlichste Ursache der Unordnung in der Pflanzenchemie und der Schwierigkeit, die Details derselben klar aufzufassen und im Gedächtniss zu behalten, und die Chemiker begehen hier denselben Fehler wie die Mineralogen, wenn sie die Mineralien nach den Grundsätzen behandeln, die für die lebende Natur gelten. Die vegetabilische Chemie ist ein höchst interessantes und reiches Feld für den Chemiker, der mit der unorganischen Chemie gründlich bekannt, sich ausschliesslich mit der Pflanzenchemie beschäftigt, aber so lange dieselbe von Rungar, Chevalliers, Lassaignes u. A. bearbeitet wird, verbleibt sie ein Gehäuse von wenigen interessanten, mit falschen Ansichten und unrichtigen Beobachtungen verbundenen Thatsachen.

Aus Deinem letzten Briefe haben wir einigermaassen herausbringen können, was das Pyrophosphat vom Natron eigentlich kennzeichnet. Noch in diesem Augenblick haben wir keine anderen Angaben darüber, als diejenigen, welche Dein Brief enthält.

Ich habe einige Versuche mit Bernstein angestellt, die besonders deshalb interessant sind, weil ich dabei in ihm unverkennbare Spuren eines angenehm und stark riechenden flüchtigen Oeles gefunden habe, durch welches sein ursprünglicher Zustand ausser allen Zweifel gestellt wird. Ebenso habe ich eine Zeit lang mit den dicken, brenzlichen Oelen geschmiert, die man bei der Trockendestillation von Pflanzen erhält, in der Hoffnung, darüber einen brauchbaren Gedanken zu bekommen, den ich in das Lehrbuch einführen könnte, und ich habe auch diesen unangenehm riechenden Stoff ziemlich interessant gefunden; diese Schmierprozesse haben aber, zusammen mit der Redaktion des Lesebuchs, meine freie Zeit in Anspruch genommen, bis ich an den Jahresbericht denken musste.

Mit Magnus bin ich ausserordentlich zufrieden, und es thut mir nur leid, dass ich nicht soviel im Laboratorium sein kann, wie ich will, da es mein Stiefkind sein muss, so lange vom Lehrbuche noch etwas zu redigiren ist.

Es freut mich, dass Humboldt den praktischen Wissenschaften ihren Werth zugesteht; es kommt wohl, wie ich hoffe, die Zeit, wo man überall einsieht, dass Sprachkenntniss, namentlich was die todten Sprachen anbetrifft, keine wahre Gelehrsamkeit ist, und dass metaphysische Ausschweifungen keine Philosophie sind. Du sprichst von meiner Unzufriedenheit mit Humboldt. Ich habe in Wahrheit keine Unzufriedenheit gegen ihn gehegt; was ich von französischen Urtheilen über ihn angeführt habe, ist nicht mein Urtheil, am allerwenigsten, seit ich ihn im vergangenen Sommer besser als durch diese Urtheile kennen gelernt habe; in Frankreich trafen wir nur selten mit-

einander zusammen und dann immer nur in Salons, wo unsere Unterhaltung nie über eine Minute andauerte. Ich wünschte sehr, etwas mehr über seinen Lehrkursus zu erfahren, als dass er, was die Zeitungen davon sagen, stark besucht ist. Was behandelt Humboldt? Ist seine Stoffzusammenstellung deutlich? Ist seine Darstellungsweise klar? Oder gleicht er falco milvus, der den Weltenraum durchfliegt, um sich schliesslich auf den verdorrten Wipfel eines Baumes herabzulassen. Ich habe dies von Reisenden vernommen, die vorigen Herbst in Berlin waren, die Humboldt aber nicht selbst gehört hatten. . . .

Ich gratulire Dir zur Ernennung zum Korrespondenten des Institutes; dieses ist für einen Ausländer eine so grosse Auszeichnung, dass Du allen Grund hast, Dich darüber zu freuen. . . .

Dass Fresnel nach Paris zurückgekehrt ist, war mir ebenfalls unbekannt, denn ich habe, wenn ich von einem Briefe von Dumas absehe, den ich im vorigen Jahre erhielt, und der nur wissenschaftliche Fragen behandelt, seit zwei Jahren keine Nachricht von dort erhalten. Ich bin jetzt ohne alle direkte Verbindung mit London und Paris, denn meine Jugendfreunde daselbst sind theils todt, theils sind sie es müde geworden zu schreiben. . . .

P. S. Ohne Zweifel wird Dir folgende Anekdote Vergnügen bereiten:

Dein letzter Brief, versehen mit einer in Deiner Weise leserlichen Aufschrift, war, vermuthlich durch Brandel, in das Kabinet des Königs für den auswärtigen Briefwechsel gelangt, von wo ich viele von meinen ausländischen Briefen erhalte. Der Kabinetsdiener las die Aufschrift für Mademoiselle Hochschild, die oft Briefe von ihrem Bruder erhält, der Minister in Kopenhagen ist, und der Brief wurde daher an sie geschickt. Sie ist glücklicherweise die Schwägerin meines guten Freundes Poppius. Als ich eines Abends dahin kam, erzählte man mir von dem verirrten Briefe, dessen Aufschrift nicht einmal der Präsident Poppius lesen konnte. Man bat mich, dass ich es versuchen möchte. Ich erkannte sofort Deine Handschrift und erbrach zum Schrecken Aller den Brief. Man glaubte nämlich, dass ich dies aus Missverstand gethan hätte. Welches Gelächter aber, als ich ihnen in der Aufschrift meinen Namen entzifferte. Lasse deshalb künftig die Aufschriften von Deiner Frau schreiben.

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 25. Mai 1828.*

. . . Du hast mir selbst bei Deiner Abreise gerathen, einen Auszug aus dem Lehrbuch für die ersten Anfänger zu machen; ich habe angefangen, einen Versuch, so wie ich glaube, dass es für meine Zuhörer gut sein werde, zu machen. . . .

Ich habe mich als Vorbereitung zur Aetheruntersuchung mit der Destillation beschäftigt, mit der des Alkohols und der Salpetersäure, und versuche jetzt die Hydrate der Salpetersäure; interessante Resultate habe ich nicht erhalten. Eine zweite Untersuchung, die viel wichtiger, ist auch fast bis zum Resultat gekommen; aus Unregelmässigkeiten in den Bahnen der Planeten, besonders in der Bahn des Uranus, war es wahrscheinlich, dass die Anziehung der Sonnenmasse gegen die Masse zweier Planeten sich anders verhält, als die Anziehung der Planetenmassen gegeneinander. Es würde daraus folgen, dass das relative Gewicht der Körper auf dem einen Planeten anders sein würde, als auf dem andern; z. B.: 1 ℔ Platina und 1 ℔ Alkohol würden sicher, wenn sie von der Sonne anders angezogen werden, auf der Sonne nicht mehr gleich viel wiegen. Die Sonne zieht einen Körper auf der Erdoberfläche um ein Gewisses am Mittag an, und vermindert dadurch seine Schwere, um Mitternacht gleichfalls um ein Gewisses, und vermehrt dadurch seine Schwere; wiegen daher die Körper auf der Sonne anders als auf der Erde, so muss eine Abwägung am Mittag und Mitternacht eine Verschiedenheit geben; diese Verschiedenheit ist so bedeutend, dass, wenn z. B. Körper, die gleich auf der Erde wiegen, und deren Gewicht auf der Sonne sich wie 2 : 1 verhalten würde, um Mitternacht und Mittag gewogen werden, sie eine Gewichtsverschiedenheit von $\frac{1}{1700}$ zeigen müssen; meine Waage giebt genau $\frac{1}{80000}$ an. Ich habe Aether, Kalium, Messing und Platina verglichen und genau dasselbe Gewicht am Mittag und Mitternacht erhalten; ich werde diese Versuche jetzt durch Abwägung im Wasser mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{1000000}$ anstellen. Ich habe meine Rechnungen von Bessel in Königsberg nachsehen lassen, der die Spekulation vollkommen richtig fand und die Zahlen mir noch verbessert hat. . . .

Hierüber schreibt

E. W. Bessel an Mitscherlich. *Königsberg, 3. Mai 1828.*

Die von Ihnen projektirten interessanten Versuche über die Gravitation verschiedener Körper gegen die Erde und Sonne interessiren auch mich so lebhaft, dass ich mir erlaube, ein Mittel vorzuschlagen, wodurch sie sehr schnell zum Resultat gebracht werden müssen. Es ist sehr einfach, nämlich die hydrostatische Abwägung aller zu prüfenden Körper zugleich; ich würde ein hermetisch verschlossenes Gefäss nehmen und die darin schwimmenden Areometer durch eine Stange mit Löchern unter Wasser vor gegenseitiger Störung schützen, dann den Stand derselben und der Thermometer im Gefässe um Mittag und Mitternacht aufschreiben und damit so lange fortfahren, bis hinreichende Data zur Trennung des Einflusses der Temperatur vorhanden wären. — — Es wäre unnöthig, diese Anordnung der Versuche zum Gegenstande einiger Zeilen zu machen, indem Sie, falls sie zweckmässig ist, keine andere getroffen haben würden.

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 17. Juni 1828.*

. . . Ich bin jetzt mit Versuchen über Iridium und Osmium beschäftigt, die nur langsam von Statten gehen, da ich so wenig Material habe, dass zwischen jedem Versuch die Portion Metall, die das Präparat enthält, in andere Verbindungen umgesetzt werden muss, wodurch die Quantität auch bedeutend verringert wird. Bis jetzt habe ich noch nicht viele sichere, aber doch einige werthvolle Ergebnisse erhalten, wie z. B. dass das Iridium mit Platina isomorph ist und genau dasselbe Atomgewicht hat. Sein Oxyd wird beim Glühen nicht von selbst reduzirt, sondern es muss mit Wasserstoffgas behandelt werden, wodurch dann die Reduktion ohne Anwendung äusserer Wärme stattfindet. Es ist nach dem Glühen in Säuren unlöslich.

Es giebt braune, grüne, blaue, brandgelbe, violette und rosenrothe Verbindungen. Ueber diese bin ich noch zu keiner Klarheit gekommen. Die Farbe verändert sich oft ohne sichtbare Ursache.

Osmium ist auch isomorph mit Platina und hat beinahe dasselbe Atomgewicht, 1249.2. Es giebt Chlorür, Chlorid und eine dazwischenliegende Chlorverbindung; das Chlorid giebt mit Chlorkalium ein zinnoberrothes oder, in grösseren Krystallen, rothbraunes Salz, $KCl + OsCl^2$, in regelmässigen Oktaëdern. Es ist das mittlere Oxyd, das flüchtig ist. Das Doppelchlorid mit Kalium verträgt bei Ausschluss der Luft Rothgluth. Wahrscheinlich werde ich aus Mangel an Material vor meiner Abreise von hier mit meinen Versuchen nicht fertig werden. Palladium scheint mit Platina nicht isomorph zu sein, verbindet sich aber wahrscheinlich in mehr Verhältnissen, als die bisher bekannten. Ich stellte auch damit einige Versuche an. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 19. Januar 1829.*

. . . Seitdem Du uns verlassen hast, ist hier wenig vorgefallen, und uns Allen, wenn ich Wöhler ausnehme, geht es recht wohl; mit ihm steht es, ich will nicht sagen bedenklich, doch beunruhigend; sein Arzt, der Physikus Bevrez, den man hier zu den ausgezeichnetsten rechnet, ist der Meinung, dass er sich sein ganzes künftiges Leben hindurch sehr in Acht zu nehmen habe, und dass das Uebel, was ihn schon seit sechs Wochen im Zimmer hält, leicht wiederkehren kann; obgleich er jetzt als fast ganz geheilt betrachtet werden kann, er war im Begriff beim ersten Thauwetter wieder auszugehen, doch gestern traf ich ihn unwohler als bisher; er hustete wieder und fühlte sich schwächer. . . .

Heinrich Rose beschäftigt sich sehr fleissig mit seiner analytischen Chemie und denkt um Johannis fertig zu werden; ihm geht der Druck viel schneller, wie mir; ich habe erst den fünften Bogen erhalten und will froh sein, wenn ich bis Ostern den fünfzehnten erhalte, mit dem

ich die erste Abtheilung, die mit den Säuren schliessen soll, beendigen will. Sobald ich irgend eine Gelegenheit finde, die gedruckten Bogen Dir zuzuschicken, so erhältst Du sie mit der dringenden Bitte, sie ein Wenig nachzusehen, was um so wichtiger für mich ist, da ich, was fehlerhaft ist, so leicht umdrucken lassen kann. Mein Wunsch ist, in 30 Bogen genau nach dem Lehrbuche, was in den beiden ersten Theilen steht, zusammenzustellen, und zwar zwei Abtheilungen davon zu machen, eine bis zu Ende der Säuren, die andere soll die Metalle, Metalloxyde und Salze enthalten. Was von vegetabilischen Säuren und Basen und indifferenten Körpern von grosser Wichtigkeit ist, wünsche ich noch mit in diesen 30 Bogen abzuhandeln. Deinen dritten und vierten Theil möchte ich gleichfalls auf ähnliche Weise ausziehen, und zwar so, dass er in verschiedene kleine Abtheilungen zerfällt. Die erste Abtheilung sollte eine Zoochemie enthalten, und zwar der erste Theil derselben die Nahrungsmittel; ich kann auf diese Weise Amidon, Gummi, Kleber, vegetabilisches Eiweiss unter einem allgemein interessanten Gesichtspunkt abhandeln und muss alsdann voraussetzen, dass Jeder ein solches Kompendium nur als eine Anleitung ansieht, wonach er nachher die Chemie in Deinem Lehrbuch studirt. Ich habe versucht, in diesem Semester die Zoochemie zu lesen, eine Stunde wöchentlich, und wenn ich aus der Anzahl Zuhörer schliessen soll, habe ich dafür fast mehr Interesse gefunden als für meine gewöhnliche Vorlesung; ich habe freilich sehr viele Mühe mich da, wo ich die Anatomie und Physiologie berühren muss, durchzuarbeiten; doch macht es mir selbst Vergnügen, etwas Zeit darauf zu verwenden, um mich auch darin zu unterrichten, was mir dadurch, dass ich vorher präparirt habe, etwas erleichtert wird, obgleich man so leicht Anatomie besonders vergisst. Diese Zoochemie möchte ich gern auf 8 bis 10 Bogen beschränken, und darauf eine ebenso kurze Pharmacie nach der alphabetischen Ordnung der Pharmacopöe folgen lassen; was aus der organischen Chemie nicht in der Zoochemie vorkommt, lässt sich alsdann in dieser Abtheilung anführen. In kleinen Abtheilungen könnte ich alsdann das allgemein Interessante über Färberei, Brauerei, Gerberei, Agrikulturchemie u. s. w. anführen; dieser zweite Theil, der also Deinen dritten und den vierten im Auszuge enthalten würde, soll ungefähr auch nur 30 Bogen enthalten. Sollte er nach ein paar Jahren fertig werden, so würde ich in einem kleineren Bande alsdann gerne das, womit Du Dein Lehrbuch angefangen hast, den physikalischen Theil nämlich, hinzufügen.*) Doch bis dahin hat es noch lange Zeit. Bei meinen vielen Beschäftigungen und vielen Abhaltungen geht es in diesem Semester mit wissen-

*) Von diesem grossen Plan ist nur ein kleiner Theil zur Ausführung gelangt.

schaftlichen Untersuchungen etwas langsam. Im nächsten Monate denke ich mit meiner Abhandlung über die doppelte Strahlenbrechung fertig zu werden und bis Ostern gleichfalls mit der Beschreibung der Krystallformen der schwefelsauren und selensauren Salze, die ich zugleich für die Krystallographie, die Du so gut sein willst, ins Lehrbuch aufzunehmen, benutzen kann. Die schwefelsauren Salze enthalten aus jedem Krystallisationssystem einige interessante Beispiele, so dass man zur Entwickelung der Theorie der Krystallographie unter diesen Salzen Alles findet, was man nur bedarf; ausserdem bieten sie für den Zusammenhang der Krystallform und chemischen Zusammensetzung hinreichend Stoffe dar, um bei diesen Salzen Alles, was dafür interessant sein kann und wichtig ist, zu beweisen. Ich möchte daher diesen Artikel gerne so abfassen, dass ich zuerst ganz kurz das Krystallisiren der Substanzen anführe, dann eine ausführliche Beschreibung der schwefelsauren und selensauren Salze gebe, mit dem Alaun z. B. anfange und beim Alaun das reguläre System zugleich abhandele. Ich glaube, dass die Krystallographie auf diese Weise gut nach derselben Methode abgehandelt wird, wie überhaupt die Chemie im Lehrbuche, und dass sie viel interessanter und leichtfasslicher wird, als wenn man mit der trockenen Beschreibung aller Formen, die vorkommen, anfängt. Nach den schwefelsauren Salzen kann ich die Formen der übrigen interessanten Verbindungen dann in einer Tabelle zusammenstellen. Daran möchte ich dann gerne die optischen Erscheinungen, die in den Krystallen stattfinden, anreihen, insbesondere die doppelte Strahlenbrechung, was ungefähr einen Bogen ausmachen wird, und möchte ich in einem Bogen die Berechnung der Winkel und Flächen der Krystalle noch zusammenstellen.*) . . .

P. S. Magnus schreibt mir aus Paris Jeremiaden und will so schnell als möglich nach Berlin zurückkehren; ich habe davon sehr abgerathen, denn da er einmal die Reise gemacht hat und so viel Zeit dort verwandt, so ist es auch nun wohl besser, dass er dort Alles benutzt, was nur einigermaassen für ihn nützlich werden kann. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 24. Februar 1829.*

. . . Ich setze mitunter meine Versuche mit Iridium und Osmium fort. Wenn das Iridiumoxyd, gut ausgewaschen, hart zusammengepresst wird und dann in der Presse trocknen darf, so erhält man eine feste zusammenhängende Masse, die bei der Reduktion bei starkem Feuer für sich allein Klumpen giebt, die einen ziemlich guten Zusammenhang

*) Diese Veröffentlichung fand wegen Ueberbürdung an Arbeiten nicht statt; verschiedene Bruchstücke hiervon befinden sich unter den hinterlassenen Papieren.

besitzen, so dass sie mit den Händen nicht zerbrochen werden können und einen guten Hammerschlag aushalten, ohne zu zerspringen. Sie lässt sich poliren, ermangelt aber sonst aller Geschmeidigkeit. Ueber einer Aetherlampe mit Sauerstoffgas habe ich es stark erhitzt, ohne dass sich die geringste Spur eines Schmelzens des Metalles zeigte. Das Iridium verbindet sich in der Flamme einer Spirituslampe mit Kohle und nimmt an Umfang zu, beinahe wie das Palladium; die Verbindung ist genau IrC^3. Osmium lässt sich leicht reduciren und zeigt dann einigen, obschon schwachen Zusammenhang; wird das flüchtige Oxyd mit Ammoniak übersättigt und einer Hitze von + 40° bis 60° ausgesetzt, wobei es auf einen niederen Oxydationsgrad reducirt wird, sodann mit Salzsäure gesättigt, eingetrocknet und das Doppelsalz erhitzt, so bleibt Osmium in der Form einer grauen, metallglänzenden porösen Masse zurück. Von Ammoniak wird es zu Sesquioxydul reducirt. Wird das Ammoniak abgedampft, so erhält man das Oxyd gefüllt, welches dann gut ausgewaschen bei Erhitzung explodirt, aber viel schwächer als andere Knallpräparate.

Ich habe viel Zeit damit verschwendet, das Atomgewicht des Mangans zu bestimmen.

Mein früheres Atomgewicht ist offenbar zu schwer. Turners Atomgewicht ist richtiger, aber in einer so liederlichen Weise bestimmt, dass es unmöglich genau sein kann. Ausserdem ist es zu einem genauen Vielfachen des Atomgewichtes des Wasserstoffes abgerundet und verdient auch aus diesem Grund mit Misstrauen aufgenommen zu werden. Ich glaube, dass die Bestimmung dieses Atomgewichtes eine der schwierigsten ist, weil es ausser $\dot{\mathrm{Mn}} + \dddot{\mathrm{Mn}}$ kaum eine einzige Manganverbindung giebt, die sich genau wiegen lässt. Das mit Wasserstoffgas reducirte Oxydul oxydirt auch nach der Abkühlung bei 0° so merkbar, dass es unmöglich ist, es jemals anzuwenden. . . .

Wollastons Hingang betraure ich. Seine Angabe, dass Platin geschmeidig zu machen sei, wurde zugleich mit der Nachricht von seinem Tode verbreitet. Da ich in analoger Weise Iridium zum Zusammenhängen gebracht habe, so wurde ich durch seine einfache Methode um so mehr frappirt, ging sofort in das Laboratorium, wo ich ein nasses Filtrum mit Platina hatte, das einigermaassen ausgewaschen war, presste dieses Platina in einem Schraubstock zusammen, trocknete es und glühte es in einem kleinen Platinatiegel über der Flamme einer Spirituslampe und erhielt es so zusammenhängend, dass es zwischen den Fingern nicht mehr zerbrochen und kalt leicht gebogen werden konnte. Weiter bin ich nicht gegangen. Dieses war eine Arbeit von 10 Minuten; die Fortsetzung musste ich aber auf bessere Zeiten verschieben. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 7. Juli 1829.*

... Ich habe dieser Tage Turners Chemie (Hartmanns Uebersetzung) bekommen und sie durchblättert. Ich habe Turner als einen mit den Fortschritten der Wissenschaft bekannten Mann betrachtet, habe aber jetzt mit Verwunderung gesehen, wie weit er, und mit ihm wohl die meisten seiner Landsleute, noch in der Chemie zurück sind, wenigstens in Bezug auf den Standpunkt der germanischen Werke. Unter Anwendung sonst schmeichelhafter Ausdrücke für mich richtet er das, was ich ausgeführt habe, recht übel zu und lässt es entweder Thomsons Versuche bestätigen, oder durch sie berichtigt werden. Dieser Umstand hat mich davon überzeugt, dass eine richtige französische Uebersetzung des Lehrbuches für mich, der ich dann nicht länger so sehr missverstanden zu werden brauche, und auch für Andere, die wünschen, besser unterrichtet zu werden, von Nutzen sein kann.

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 12. Dezember 1829.*

Dieser Brief enthält in der Hauptsache das, was Mitscherlich in seinen Vorträgen über Geologie (siehe No. 41), über den Vesuv und die Entstehung der Vulkane mittheilt.

... Die Ferien, welche heute anfangen und 14 Tage dauern, sind auch für die pyrophosphorsauren Salze bestimmt; soviel Mühe ich mir gegeben habe, ist es mir doch nicht gelungen, eine ähnliche Reihe von Salzen bei anderen Säuren zu entdecken.

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 29. April 1830.*

Dank für das mir gesandte Exemplar Deines Lehrbuches! Dasselbe ist, was die Elementarbücher der Chemie anbetrifft, ohne Zweifel das Beste, das wir bis jetzt besitzen, und vereinigt Klarheit und Reichthum an Thatsachen in einem ganz ungewöhnlichen Grade. Ich sehe in ihm einen der grössten Gewinne, welche die Wissenschaft in der neueren Zeit gemacht hat und kann nicht anders, als Dich inständigst ermahnen, Dir mit der Fortsetzung nicht zuviel Zeit zu lassen.

Die unbedeutenden Anmerkungen, die ich beim Durchlesen des Buches gemacht habe, lasse ich hier folgen: ...

... Ich beneide Dich ordentlich, dass Du in einer allgemein gelesenen Sprache schreiben kannst; denn wieviel geht in einer Uebersetzung nicht von der dem Verfasser eigenen Ausdrucksweise verloren, die oft gerade das ist, was die grössere Deutlichkeit im Vortrage bewirkt. Ich bezweifle z. B., dass es jemals einem Uebersetzer gelingen dürfte, von Deiner Chemie eine Uebersetzung anzufertigen, die an Klarheit und Leichtfasslichkeit dem Originale nicht nachsteht. ...

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 20. Mai 1830.*

... Als wir in Berlin über Dein Lehrbuch sprachen, bemerkte ich, dass ich davon eine Uebersetzung herstellen lassen möchte, was Du nicht missbilligtest, und für welchen Zweck Du mir versprachest, mich mit Holzschnitten zu versehen. Ich sehe wohl ein, dass eine solche Uebersetzung Dir Schaden bereiten kann, indem durch sie die Anzahl der nach Schweden absetzbaren Exemplare Deines Buches vermindert wird, aber Dein Buch ist so gut, dass es übersetzt wird, auch wenn ich keinen Theil daran habe. ...

... Ich bin mit einer Untersuchung der Zusammensetzung der Weinsäure und der Traubensäure (Vogesensäure) beschäftigt. Die Sättigungsfähigkeit dieser Säuren ist bis zu dem Grade gleich, dass ein etwaiger Unterschied innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fällt. Die Traubensäure enthält 2 Atome Wasser, wovon nur eins verschwindet, wenn sie an trockener Luft liegt. Derselbe beträgt 10.66; mit Bleioxyd verliert sie doppelt so viel. Ihre Salze mit Bleioxyd, Silberoxyd und Kalkerde zeigen aufs Haar dieselbe Zusammensetzung, wie die entsprechenden Salze der Weinsäure. Die Weinsäure besteht nicht, wie ich früher gefunden habe, aus 5H 4C 5O, sondern richtiger aus 4H 4C 5O. Die Analyse der Traubensäure ist jetzt in vollem Gange, und es ist sehr wahrscheinlich, dass sie dieselbe atomistische Zusammensetzung hat. Wenn dies der Fall ist, was ich morgen wissen werde, welche besondere Merkwürdigkeit wäre dies nicht, wenn man sie mit dem Zinnoxyd, der Phosphorsäure, der Knallsäure, dem Traubenzucker, mit dem Milchzucker u. s. w. vergleicht, welche Substanzen ich gesammelt habe, um sie zu untersuchen.

Ich habe heute Poggendorff eine kleine Beschreibung eines Instrumentes für die Auswaschung von Niederschlägen zugeschickt, das ich seit einem Monat angewendet habe, und womit ich sehr zufrieden bin, da es in meiner Abwesenheit Tag und Nacht arbeitet, ohne dass dabei ein Unglück möglich ist.

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 28. Mai 1830.*

Ich hoffe, dass Du meinen letzten Brief erhalten hast. Die darin erwähnte Idee, dass die Weinsäure und die Vogesensäure (Traubensäure) ganz dieselbe prozentige und atomistische Zusammensetzung haben, hat sich vollständig bestätigt. Dieses hat eine Reihe von Untersuchungen zur Folge, die sich den Deinigen als ein Gegenstück anschliessen. Du hast nämlich gezeigt, dass bei der Vereinigung verschiedener Elemente in gleicher Anzahl und gleicher Weise gleich krystallisirte Verbindungen entstehen.

Jetzt soll nun gezeigt werden, dass dieselben Elemente in gleicher Anzahl, aber in verschiedener Weise vereinigt (vielleicht in einer wechselnden relativen Lage der Atome), Verbindungen von verschiedenen chemischen Eigenschaften und verschiedenen Formen hervorbringen. Für das Erstere, nämlich die Eigenschaften, habe ich bereits hinreichende Beweise, wogegen das Letztere, die Formen, ein Beweisstück bildet, für welches ich um Deine Hülfe bitte. Mit den Pyrophosphaten ist nichts gewonnen, da die verschieden angeschossenen Salze nicht die gleiche Anzahl Atome Wasser enthalten. Aber mit vogesensauren (traubensauren) Salzen dürfte man der Sache wohl näher kommen können; die verschiedene Krystallform der Säure selbst beweist nichts, da sie, sobald man sie nicht dazu bringen kann, in der Wärme mit nur ein Atom Wasser anzuschiessen, ein Atom Wasser mehr als die Weinsäure enthält. Aber von den sauren und neutralen Salzen hoffe ich viel. Ich bin dabei, das Doppelsalz mit $\dot{K}$ und $\dot{N}a$ anzuschiessen, verstehe aber von der Krystallographie zu wenig, um aus dem, was ich erhalte, Ergebnisse zu ziehen. Ich will Dich deshalb bitten, einige saure und neutrale vogesensaure (traubensaure) Salze anschiessen zu lassen, um ihre Formen mit denjenigen der weinsauren zu vergleichen, denn ich bin überzeugt, dass sie dasselbe Atom Wasser aufnehmen; wenigstens war dies mit den von mir untersuchten der Fall. Ist die Form verschieden, so ist der schwere Knoten von den doppelten Verhältnissen der gleich zusammengesetzten Körper in einer einfachen und vielleicht richtigen Weise gelöst. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, im Juni 1830.*

. . . Ich bin recht sehr beschämt durch die viele Mühe, die Du Dir mit meinem Kompendium gegeben hast, und recht getröstet, dass Du nicht unzufrieden damit bist; für die Korrigenda danke ich Dir recht sehr, ich werde sie beim nächsten Heft gleich anführen. Was die Verbindungen des Chlors und Schwefels anbetrifft, so habe ich deswegen die niedrigeren weggelassen, weil, wenn man zu der einen Verbindung Schwefel hinzusetzt, sich Kälte entwickelt, gerade als wie bei den gewöhnlichen Auflösungen; die Löslichkeit des Schwefels darin richtet sich ausserdem auch nach der Temperatur, so dass bei einer niedrigeren Temperatur viel weniger aufgenommen wird. H. Rose hat eine Analyse des Chlorschwefels gemacht; ich glaube, er hat in der destillirten Verbindung wohl so viel Schwefel, als gewöhnlich darin angegeben wird, gefunden; da er aber alle Verbindungen mit uns abgebrochen hat, so habe ich nichts weiter darüber erfahren.

. . . Vogesensaure (traubensaure) Salze habe ich versucht, krystallisirt zu erhalten, die Krystallform von saurem vogesensauren Kali,

saurem vogesensauren Ammoniak und vogesensaurem Natron, von vogesensaurem Silberoxyd und vogesensaurem Kalinatron, habe ich bestimmt; von den entsprechenden weinsteinsauren fehlen mir noch einige; bisher habe ich nirgends eine Uebereinstimmung gefunden. Wie sehr ich mich über die Identität in der Zusammensetzung beider Säuren gefreut habe, kannst Du wohl denken; denn die pyrophosphorsauren Salze haben in dieser Hinsicht keine Ausbeute gegeben. Immer schmeichle ich mir noch mit der Hoffnung, aus der Form zweier Substanzen die Form der Verbindung beider berechnen zu können, und jede Erscheinung von einer solchen Art, wie die vogesensauren und weinsteinsauren Salze geben mir dadurch, dass sich neue Kombinationen machen lassen, neue Hoffnung; hast Du wohl den Wassergehalt von einigen der vogesensauren Salze, welche ich angeführt habe, bestimmt?

... So freundschaftlich ich noch mit G. Rose stehe, so hat dieses Verhältniss doch die gänzliche Auflösung der freundschaftlichen Verbindung mit H. Rose nicht hindern können. H. Rose hat sich nach und nach mit dem Minister Hermbstädt und allen Anderen, ja selbst schon eine Zeit lang mit seinem Bruder so überworfen, dass er kein Wort mit ihnen spricht, es nie zu einer Erklärung kommen lässt und jede Gesellschaft sogleich verlässt, wo er einen dieser Leute sieht; er ist dabei so eigensinnig, dass er mich, der ich ihm in dieser Hinsicht immer fest widersprochen habe, jetzt ebenso hasst, wie die Uebrigen, und es mit mir macht, wie mit ihnen.

... Ich selbst leide seit einiger Zeit sehr an rheumatischen Uebeln, sonst bin ich recht sehr zufrieden. Ich habe in diesem letzten Semester mehr Ehrenbezeugungen erhalten, als ich erwartet habe und zu verdienen glaube; meine Vorlesungen sind mit jedem Semester zahlreicher besucht, und meine vornehmen Zuhörer im vorigen Winter (der Kriegsminister und der Prinz August) scheinen auch nicht unzufrieden mit mir gewesen zu sein. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 13. Juli 1830.*

... Die sieben Atome Sauerstoff in der Chlorsäure wären eine ziemlich merkwürdige Sache. Es ist jedoch leicht, hierüber Gewissheit zu erhalten, wenn man oxychlorsaures Kali in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, wobei man die starke Rauchentwickelung vermeidet, die wenigstens bei Anwendung von chlorsaurem Kali stattfindet. Aber was ist mangansaures Kali? Wenn ich von Forchhammers Angaben absehe, die wohl kein Vertrauen verdienen, so habe ich nie etwas davon gehört. Ich bin sehr begierig zu erfahren, wie Du es erhalten hast. Es wäre sehr eigenthümlich, wenn man in dieser Weise Isomorphismus zwischen Schwefel, Chrom und Selen auf der einen und Mangan,

Eisen etc. auf der andern Seite sollte nachweisen können. Auch das Vorhandensein von sieben Atomen Sauerstoff in der Mangansäure würde mich verwundern. Ich bin sehr neugierig, was Du mir hierüber zu berichten hast.

Ich danke Dir für die mir gesandten Präparate. Die Stickstoffoxyd-Präparate waren äusserst interessant.

Meine Versuche mit der Vogesensäure (Traubensäure) habe ich abgebrochen, denn ich erachtete es als am räthlichsten, mit der Untersuchung des Heteromorphismus nicht weiter zu gehen, als bis ich sah, dass das saure Kalisalz in einer Verbindung mit Antimonoxyd verschieden anschiesst, und die Entscheidung darüber, ob Heteromorphismus vorhanden ist oder nicht, mit diesen Untersuchungen mehr Vertrauten zu überlassen. Ich habe gefunden, dass das saure Kalisalz, wie der Cremor tartari, ein Atom Wasser enthält. Auch das Silbersalz enthält, gleich dem aus Weinsäure gewonnenen, ein Atom Wasser. . . .

Mit Kali und Natron habe ich, selbst bei freiwilliger Abdünstung, nicht erreichen können, dass ein Doppelsalz anschoss, sondern es bildeten sich stets zuerst einige kleine, regelmässige Krystalle eines Weinsäure, aber keine Vogesensäure (Traubensäure) enthaltenden Salzes, worauf Alles zu einer unklaren Salzmasse erstarrte, die ich dreimal auflöste, um sie anschiessen zu lassen, ohne dass mir dies besser gelungen wäre; ich hatte aber im Laboratorium stets über 20°. Dieser Umstand führte mich zu einem Verfahren, aus gewöhnlichem Weinstein Vogesensäure (Traubensäure) darzustellen, darin bestehend, dass der Weinstein in verdünnter Natronlauge aufgelöst, bis zur Krystallisation verdampft und die letzte Mutterlauge mit einem Bleisalz gefällt wird u. s. w. Von 1 Pfund rothem, rohem Weinstein habe ich ungefähr ½ Unze reine Vogesensäure erhalten; gleichwohl ist viel Vogesensäure in der Mutterlauge verloren gegangen, so dass der Weinstein mehr als ½ Unze enthielt. Dieser Weinstein wurde aufs Geradewohl in einem Gewürzladen in der Drothning-gatan (Königinstrasse) gekauft. Das Vorhandensein derartiger Körper erfordert eine besondere Nomenclatur. Ich habe den Versuch gemacht, eine solche aufzustellen. Ich bezeichne als isomerisch Körper von gleicher Zusammensetzung und gleichem Atomgewicht, aber von verschiedenen Eigenschaften. Um in der Nomenclatur zwei isomerische Modifikationen voneinander zu unterscheiden, wende ich Para an, das der einen derselben, z. B. dem Acidum tartaricum, der Weinsäure, dem Acidum paratartaricum, der Vogesensäure, dem Acidum phosphoricum (dem geglühten) und paraphosphoricum (dem in Lauge aufgelösten) beigefügt wird; Paratartate und Paraphosphate bezeichnen die Salze. In der schwedischen (und der deutschen) Nomenclatur ist dies bei Weitem nicht so leicht. Hier habe ich diese Modi-

fikationen bis auf Weiteres metamorphe Weinsäure und Phosphorsäure benannt. Anstatt mit isomerisch, versuchte ich es zuerst mit homosynthesisch, aber dieses ist etwas zu lang und ausserdem eine von den Griechen nie angewandte Zusammensetzung zweier Wörter. . . .

Ein Nebenergebniss dieser Untersuchungen ist die Erneuerung meiner Analysen des Bleioxyds. Die Analyse von weinsaurem Bleioxyd giebt ein Atomgewicht von 828 • 2, wogegen man durch Addition der Atomgewichte die Zahl 830 • 7 erhält. Ich wollte sehen, wo der Fehler liegt; denn, war das Atomgewicht des Bleioxydes zu leicht, so müsste auch das aus $\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}\ \mathrm{J}$ (weinsaurem Bleioxyd) berechnete Gewicht zu leicht sein. Wäre dasselbe gerade 1400 (d. h. ein Multiplum von 12 • 5), so käme es viel näher, denn es würde dann 831 • 8 sein. Sechs Reduktionen von Bleioxyd von 9 bis 14 • 7 g im Gewicht gaben kein Atomgewicht niedriger wie 1393 und keines höher wie 1396, daher die alte Zahl (1394,5) richtig ist; die Mittelzahl der neuen Versuche ist 1394 • 25. Hieraus scheint sich also ein nicht unwichtiger Einwurf gegen die Atomgewichte zu gleichen Multiplen von 12 • 5 zu ergeben. Ferner habe ich die von Stromeyer so ungenau analysirten Silberphosphate untersucht. Ich habe bekommen $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{g}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$, $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{g}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}^2$, $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{g}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ und $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{g}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$. Es sind die beiden letzten, die Stromeyer untersucht hat. . . . Ich habe versucht, geschmolzenes $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{A}}\mathrm{s}$ mit salpetersaurem Silberoxyd zu übergiessen, es bildete sich aber augenblicklich das von mir untersuchte und als $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{g}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{A}}\mathrm{s}$ gefundene Salz. Also kann, wenigstens in dieser Weise, die andere isomerische Modifikation der Arseniksäure nicht erhalten werden, die, wie es aussieht, durch Wasser augenblicklich zerstört werden kann.

P. S. Ich beklage die Verhältnisse mit Rose (Heinrich). Dieselben sind wohl mehr eine Folge seiner melancholischen Gemüthsart. Er muss mehr freundlich als ernst behandelt werden, denn er fasst leicht eine ernsthafte Vorstellung eines Freundes als einen Ausdruck von Geringschätzung auf.

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 16. Juni 1831.*

. . . Das Lehrbuch und die Krystallographie haben meine ganze Zeit bisher in Anspruch genommen; für das erstere habe ich eine grosse Anzahl kleinerer Untersuchungen unternehmen müssen, die für mich als Lehrer vielleicht ganz nützlich gewesen sind, für die Wissenschaft selbst aber von so geringer Wichtigkeit, dass ich die Zeit auf bedeutendere Gegenstände nützlicher hätte anwenden können. Das zweite Heft wird in diesen Tagen fertig; ich werde Dir sogleich mehrere Exemplare davon schicken. Ich habe mich auf das Wasser vielleicht zu weitläufig eingelassen und manche Theile der Physik mit hineingezogen, welche

ich auch hätte weglassen können, doch glaube ich, dass, wenn ich es noch einmal zu schreiben hätte, ich es ebenso machen würde. Was für die schwedische Uebersetzung nicht gut scheint, kannst Du ja streichen.

... Vor einiger Zeit habe ich die Krystallformen der vogesensauren (traubensauren) und weinsteinsauren Salze untersucht. Kein weinsteinsaures Salz gleicht den anderen entsprechenden vogesensauren, ausgenommen das weinsteinsaure und vogesensaure Natron-Ammoniak; beide Doppelsalze haben dieselbe Form, und zwar die des Seignettesalzes; ich glaubte zuerst in diesem Salze ein Mittel gefunden zu haben, die Vogesensäure in Weinsteinsäure umzuändern, wenn ich aber von vogesensaurem Ammoniak-Natron die Säure an andere Basen übertrug, erhielt ich wieder vogesensaure Salze. Bei dieser Gelegenheit habe ich noch einmal den Wassergehalt der Ammoniaksalze, welche mit den Kalisalzen isomorph sind, untersucht; er beträgt nur eine Proportion; auch in schwefelsaurem Ammoniak, welches ich mit salzsaurem Baryt gefällt habe, beträgt der Wassergehalt nur eine Proportion, doch werde ich diesen Versuch noch wiederholen; die Analyse verschiedener Doppelsalze stimmt gleichfalls damit überein.

In Böhmen und auf dem Fichtelgebirge habe ich 4 Wochen recht angenehm zugebracht, nachdem Du uns verlassen hattest; etwas dem Vesuv oder anderen Vulkanen Aehnliches habe ich nicht finden können. Der Kammerbühel bei Eger ist offenbar Basalt, welcher herausgekommen ist, wie die Gegend schon mit dem Torfmoor, welches noch jetzt dort vorhanden ist, bedeckt war; die porösen Schlacken sind dort auf ähnliche Weise entstanden, wie die porösen Hochofenschlacken, welche man erhält, wenn man die flüssige Schlacke in Wasser fliessen lässt. Vor einigen Tagen habe ich Halle besucht und habe dort mehr für mich Interessantes gesehen, als in Böhmen. Die Gegend um Halle ist an Naturprodukten eine der reichsten Europas; ich habe mir dort die grossen Lager von Porzellanerde und Fayencethon recht genau angesehen, um über ihren Ursprung aus dem Porphyr, sowie überhaupt über die Entstehung des Thons aus dem Feldspath einige Untersuchungen anzustellen. An den meisten Stellen ist es offenbar Schwefelkies, welcher sich zu schwefelsaurem Eisenoxydul und Schwefelsäure oxydirt und so den Feldspath zerlegt. Häufig mag aber auch schon die Kohlensäure, wofür ich jedoch nie einen bestimmten Beweis gesehen habe, zerlegend einwirken können.

Hast Du über irgend einen Gegenstand der Agrikulturchemie noch eine andere Abhandlung als die, die Körte jetzt übersetzt hat, geschrieben? Durch den einen Bogen erhält man in der That mehr Aufschlüsse als durch Davys weitläufige Arbeit.

Ein Enkel von Klaproth, der Sohn des Bergraths Abich, hat soeben eine Arbeit über den Spinell und die damit verwandten Fossilien in meinem Laboratorium beendigt. Diese Fossilien lassen sich, wenn man sie vorher in einem stählernen Mörser, wie man ihn in England zum Diamantpulver anwendet, pulverisirt, sehr gut mit kohlensaurem Baryt aufschliessen; alle Spinelle sind nach seiner Untersuchung dem Magneteisenstein analog zusammengesetzt. Er hat sich natürlich mit der Bestimmung der Talkerde die grösste Mühe gegeben; ich habe diesen Theil seiner Analyse jedesmal selbst nachgesehen, so dass die Spinelle, der Pleonast, der Gahnit und der Chromeisenstein, in dem er neben Thonerde auch Talkerde gefunden hat, nach demselben Gesetz wie der Magneteisenstein zusammengesetzt sind und daher auch dieselbe Krystallform haben; im Sefströmschen Ofen geben auch der kohlensaure Baryt und Strontian ihre Kohlensäure ab.

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 28. Juni 1831.*

... Es ist recht eigenthümlich, dass das mit Ammoniak und Natron erhaltene Doppelsalz der Traubensäure mit dem Seignettesalz isomorph ist, dass aber kein anderes der Salze dieser Säuren diese Eigenschaft zeigt. Hieraus geht klar hervor, dass wir über diesen Punkt noch nicht im Reinen sind. Ich bitte Dich dringend, Deine Forschungen in dieser Richtung fortzusetzen, denn schliesslich kommst Du wohl doch der wahren Ursache der Verschiedenheiten dieser Salze auf den Grund.

Dass Ammoniaksalze, die mit wasserfreien Kalisalzen isomorph sein sollen, nur ein Atom Wasser enthalten möchten, habe ich sozusagen lebhaft gewünscht; aber gerade deshalb wage ich es nun nicht in die Richtigkeit Deiner letzteren Beobachtungen, nach denen dieses der Fall sein sollte, volles Vertrauen zu setzen. Ich erinnere mich noch ziemlich deutlich, dass damals, wo ich Untersuchungen über Krystallwassergehalte ausführte, schwefelsaures Ammoniak mit 2 Atomen Wasser krystallisirte, wovon eines abfatesciren konnte; ob aber dieses 2 Atome Wasser enthaltende Salz, das mit dem schwefelsauren Kali isomorphe Salz ist, weiss ich nicht. Vielleicht krystallisiren beide Salze, und dann ist es möglicherweise das 1 Atom Wasser enthaltende, das mit dem Kalisalz isomorph ist. Sorge um Alles in der Welt nur dafür, dass wir hierüber vollständige Klarheit erhalten. Als einen Anhang hierzu will ich die Bemerkung beifügen, dass nach Liebigs neuen Analysen von vegetabilischen Basen jedes Salz einer Sauerstoffsäure auch 2 Atome Wasser nebst 1 Atom von der Base enthält, die nach ihm aus 1 Atom Ammoniak und 1 Atom eines nicht stickstoffhaltigen Bitterstoffes bestehen kann, was wahrscheinlich die richtige Zusammensetzung dieser Basen ist.

In gleicher Weise haben mir Abichs Analysen der Spinelle Freude bereitet. Aber woran liegt es, dass er weniger Thonerde als Andere, z. B. Ekeberg, erhalten hat, der so äusserst gewissenhaft war? Kann dieses nur in den neueren und besseren Methoden seinen Grund haben, die Thonerde von der Talkerde und dem Zinkoxyd zu scheiden? Vermuthlich werden diese Untersuchungen dem Druck übergeben werden.

Ich weiss nicht, ob Du es als eine Indiskretion betrachten wirst, dass ich in das französische Lehrbuch einige Worte über Deine Entdeckung der beiden Säuren des Mangans und deren isomorphe Verhältnisse einführte. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, Ende November 1832.*

Verzeih, dass ich, indem ich Dir schreibe, mich zu trösten versuche über den Verlust meines letzten thätigen und warmen Freundes, welchen wir soeben zu Grabe getragen haben. Rudolphi ist nach einer recht schmerzhaften Krankheit, er starb an der Wassersucht, am Ende der vorigen Woche gestorben; sein Verlust hat mir sehr wehe gethan, er hat mir so viele thätige Beweise seiner innigen Theilnahme gegeben, dass ich mehr wie irgend ein Anderer ihn zu betrauern Ursache habe. Mit jedem Jahre verliere ich Freunde, ohne dafür einen neuen zu gewinnen, so dass ich jetzt schon ganz allein auf meine Kinder bloss beschränkt dastehe. Wie lieb und theuer mir daher Deine Briefe sind, wie herzlich ich Dir insbesondere für den letzten danke, kannst Du selbst leicht beurtheilen. Von meiner Reise bin ich sehr wohl zurückgekehrt und befinde mich wohler und gesunder als je vorher; ich habe daher auch den festen Vorsatz mir gemacht, jedes Jahr sechs Wochen mich praktisch mit der Geologie zu beschäftigen, um das, was ich hier an Gesundheit in dem übrigen Theil des Jahres eingebüsst habe, in der freien Luft wieder zu gewinnen. Ich werde im künftigen Jahre wieder in die Eifel und an den Rhein zurückkehren und lasse jetzt schon die Karten der dortigen vulkanischen Gegenden zeichnen und stechen; die Beschreibung und Ausarbeitung mache ich nur an Ort und Stelle; ein Theil ist selbst schon zum Druck bei meinem letzten Aufenthalte dorten fertig gemacht worden.

. . . Meine krystallographischen Arbeiten werde ich fürs Erste mit der Krystallographie beschliessen, bis ein glücklicher Gedanke mir oder Anderen einen neuen Weg öffnet; auf dem alten ist nicht viel mehr zu machen. Ich habe jetzt zwei Arbeiten vor, welche ich noch in diesem Jahre zu beendigen denke, die Bestimmung des spezifischen Gewichts der wichtigsten Dämpfe und die der latenten Wärme, welche tropfbarflüssige Körper bei verschiedenen Temperaturen bedürfen, um gasförmig zu werden, z. B. Aether bei 0°, 10°, 20° etc. Die

Apparate für beide Reihen von Versuchen sind schon fertig und haben recht gute Resultate gegeben. Ich habe z. B. den Schwefelkohlenstoffdampf in einem Versuche zu 2,764, in einem anderen zu 2,675 gefunden; die Rechnung giebt 2,670, die Bestimmung lässt sich also recht genau machen. Dagegen bieten manche Substanzen grosse Schwierigkeiten dar. Die wasserfreie Schwefelsäure hat nach der Beobachtung ein spezifisches Gewicht von 3,01 und 3,02, statt dass, wenn ein Maass schwefelichte Säure mit einem halben Sauerstoff sich zu einem Maass verdichtet, das spezifische Gewicht 2,763 sein sollte. Bei der festen Essigsäure, welche bei 16° schmilzt, fand ich 2,66 statt 2,74, bei der salpetrischen Salpetersäure 1,73 statt 1,59.

Ich habe mich mit diesen Substanzen jetzt ziemlich für diese Art von Versuchen eingeübt und denke noch in dieser Woche an den Schwefel, Phosphor und das Quecksilber zu gehen. Triebe der Herr Zinken nicht solch einen Wucher mit dem Selen, so würde es recht gut möglich sein, auch das spezifische Gewicht der selenichten Säure zu bestimmen. Die Bestimmungen gehen so rasch, dass ich bequem, wenn ich den ganzen Tag darauf verwenden kann, vier an einem Tage machen kann. Im Allgemeinen wende ich dazu die Dumassche Methode an; nur habe ich den Apparat mir bequemer und zu genauen Beobachtungen mehr passend eingerichtet; ich lasse ihn zeichnen und stechen und werde Dir mit der ersten Gelegenheit einen Abdruck davon zuschicken.

... Je wohler ich im Kreise meiner Familie mich fühle, desto unangenehmer sind alle anderen Verhältnisse hier. Aus Karstens Abhandlung, welche in Schweiggers Journal zum dritten Mal abgedruckt ist, kannst Du auf die feindliche Stimmung schliessen, welche bei dieser Partei, die jetzt die siegende ist, gegen mich herrscht. Hältst Du es für nothwendig, dass ich darauf antworte? Auf jeden Fall wirst Du diesen Gegenstand, da er ja auch Deine Ansichten auf eine unverschämte und einfältige Weise zu bestreiten sucht, im Jahresbericht nicht übergehen können; hier hat Karsten mehr die Aufmerksamkeit darauf zu lenken verstanden, als mir in meiner persönlichen Lage als Professor lieb ist. Es ist doch sonderbar, dass diese Leute mir durch einige allgemeine Phrasen von Fuchs, denen sie jetzt leicht eine für ihn günstige Deutung geben können, alles Verdienst um die Isomorphie zu rauben suchen, während man doch aus der späteren Abhandlung von Fuchs über den Aragonit so deutlich sieht, wie weit er davon entfernt war, richtig das Verhältniss der Form zur chemischen Mischung aufgefasst zu haben. Mit meinen Vorlesungen habe ich dagegen alle Ursache recht zufrieden zu sein; ich habe im vorigen Sommer, sowie in diesem Winter über 120 Zuhörer gehabt, so dass ich ein neues Auditorium mir einrichten muss.

Für die Krystalle der Tellursäure danke ich Dir recht sehr; die Grundform ist ein Rhomboëder. Wenn Du mir erlaubst, so lasse ich einen Holzschnitt machen, damit er in Deiner Abhandlung eingedruckt werden kann. Schade, dass sich keine damit isomorphe Substanz finden lässt. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Heidelberg, 22. Dezember 1831.*

. . . Ich habe seit mehreren Monaten, so lange wie ich nämlich in Karlsbad und am Rhein war, den September und Oktober also, viele geologische Excursionen gemacht, zuletzt habe ich die Vulkane der Eifel, wovon einige nur 400 bis 500 Fuss Durchmesser haben, besucht; die einfachen Verhältnisse, worunter sie sich gebildet haben, machen sie besonders interessant. Die Entstehung des Glimmers und einiger anderen Mineralien glaube ich ziemlich sicher angeben zu können; in vielen Fällen ist es nämlich Thonschiefer, welcher in die Lava gefallen und darin geschmolzen ist; die Lava war schon so weit erkaltet, dass sie zähflüssig war und den geschmolzenen Thonschiefer nicht weiter auflöste. Der Thonschiefer war also zufälligerweise so zusammengesetzt, wie Glimmer. Von der Grauwacke, woraus fast das ganze untere Rheingebirge besteht, scheint der grösste Theil auf chemischem Wege, indem die Kieselerde aufgelöst war und aus einer wässerigen Auflösung krystallisirte, gebildet zu sein; dieses ist selbst mit dem hiesigen bunten Sandstein der Fall. Der obere Theil der hiesigen Berge besteht aus einem Sandstein, wovon die Hälfte des Quarzes aus gut ausgebildeten Quarzkrystallen und nur die andere Hälfte aus abgesonderten Körnern besteht. Ueber die Art, wie die Gebirge zersetzt werden, habe ich manche entscheidende Stücke, welche ich in Berlin analysiren will, mitgebracht; fast allenthalben ist es Schwefelkies, welcher sich oxydirt und Schwefelsäure zur Zersetzung hergiebt. Mit Gmelin mache ich einige Versuche über das Blut.

. . . Meine Kinder befinden sich gleichfalls wohl; bisher war noch kein einziges krank.

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 8. Januar 1832.*

. . . Deine Idee, Dich nicht mehr so ausschliesslich mit krystallographischen Forschungen zu beschäftigen, bis neue Ansichten neue Wege öffnen, billige ich um so mehr, als ich gefunden habe, dass ich, wenn ich eine Untersuchung bei Seite legte, um sie nach einiger Zeit wieder aufzunehmen, zu ihr dann stets mit klaren Begriffen zurückkehrte, die sich während der Zeit, Gott weiss wie, entwickelt hatten. Die Ruhe einer gewissen Gedankenausspannung muss allmählich die angestrengten Theile stärken.

Ich bin sehr neugierig auf die Ergebnisse Deiner Versuche, unbeständige Gase zu wiegen, die Du mir versprochen hast, mir mitzutheilen. Dieses ist ein Feld, auf dem sich eine Ernte machen lässt, wenn man nur geschickter zu Wege geht als Dumas. Mir will es scheinen, als finde sich ein hauptsächlicher und wesentlicher Unterschied in der Art der Zusammensetzung beständiger und unbeständiger Gase, wodurch in der ersteren die Anzahl der einfachen Atome ein anderes und bestimmteres Verhältniss zum Volumen als in der letzteren hat. . . .

Ich glaube, dass Du anlässlich Karstens Abhandlung einen kurzen und höchst elementaren Aufsatz veröffentlichen musst, nur um zu zeigen, wie wir diese Naturverhältnisse auffassen, indem es einem Jeden unbenommen bleibt, im Uebrigen die eine oder andere Ansicht zu wählen. Dieser Aufsatz würde insofern von Nutzen sein, als er die Wirkung von Karstens Thorheiten auf weniger Kundige und auf Dilettanten von weniger sicherem Urtheile hindert; für die eigentlichen Gelehrten braucht nichts geschrieben zu werden, denn diese sehen die Ohren ohnedies durch die Haut des Löwen hindurch. Was kann wohl der einfältige Mann mit diesem Geschreibsel meinen, das doch schliesslich sein ganzes wissenschaftliches Ansehen vernichten muss, das schon vorher nicht gross war.

Ich bin seit ein paar Monaten mit der Untersuchung eines schwedischen Gesundheitswassers beschäftigt. Was diese an sich einfache Untersuchung verlängert hat, ist der Umstand, dass ich gefunden habe, dass das, was man eigentlich den Extraktivstoff des Wassers nennt, aus zwei stickstoffhaltigen Säuren von organischer Zusammensetzung besteht. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Paris, 23. März 1832.*

. . . In Paris war ich nur kurze Zeit, aber hinreichend, um Alles, was seit acht Jahren Neues vorgefallen ist, kennen zu lernen. Rudberg wird Dir weitläufig genug über Alles und strenge genug geschrieben haben. Liebe für die Wissenschaft ist nirgends; pourquoi travaille-t-on? pour se faire connaître, sagte neulich Brogniart, welcher durch seine vielen schlechten Bücher sich um alles Ansehen gebracht hat; für Geologie geschieht am meisten, besonders für die Lehre von den Versteinerungen; für den mineralogischen Theil fast gar nichts. Beudant, welcher fast um alle seine Stellen gekommen ist, lebt auf dem Lande, oder vielmehr muss auf dem Lande leben, weil seine Einkünfte für Paris nicht ausreichen, er ist ohne Kabinet, ohne alle Hülfsmittel. Die einzige Hoffnung für das Studium der Mineralogie ruht auf Dufresnoy, welcher mit Beaumont die geologische Karte von Frank-

reich herausgiebt. Für Dumas ist die Wissenschaft, was sie für Brogniart ist, er ist sehr fleissig und ebenso talentvoll als leichtsinnig; ich habe zugesehen, wie er das spezifische Gewicht des Schwefel- und Phosphordampfes nahm; es scheint, dass man allerdings auf diese Weise, welche er in seiner früheren Abhandlung beschrieben hat, ein approximatives Resultat erhalten kann. Ich bin recht neugierig, den Versuch in Berlin in Ruhe und bei einer genauen Beobachtung zu wiederholen; das spezifische Gewicht des Schwefeldampfes war dreifach, das des Posphordampfes doppelt so gross als das Atomengewicht. Dumas sagt mir, dass er für den Schwefeldampf immer dasselbe Resultat erhalten habe. Von Gay-Lussac darf man keine wissenschaftliche Arbeit mehr erwarten, er hat einige Versuche über die Zersetzung vegetabilischer Säuren durch einen Ueberschuss von Basis (Kali) machen lassen. Weinsteinsäure, Citronensäure u. s. w. zersetzen sich vollständig in Essigsäure und Kleesäure; er macht die Versuche in einem Oel- oder Quecksilberbade bei 200°; es ist sonderbar, dass gerade die Wassermenge, welche die Citronensäure zurückhält, beim Erwärmen der Menge entspricht, welche zur Essigbildung nothwendig ist. Geiger und hier Pelouze haben gefunden, dass, wenn man Cyankalium mit einem Ueberschuss von Kali kocht, ameisensaures Kali und Ammoniak entstehen; man kann das Cyankalium auf diese Weise vollständig zerlegen. Dasselbe findet statt, wenn man einen Ueberschuss von Schwefelsäure zur Zersetzung des Cyankaliums anwendet, man erhält schwefelsaures Ammoniak und Ameisensäure.

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 24. April 1832.*

... Die Versuche, die Du von Dumas erwähntest, die Gewichte von Schwefel und Phosphor in Gasform zu bestimmen, haben mich sehr interessirt. Dass Schwefel, Quecksilber und Phosphor, die so schwer verflüchtigen, so dichte Gase geben, stimmt gut mit dem Umstande überein, dass die coerciblen Gase um so mehr durch atmosphärischen Druck komprimirt werden, als sie leicht coercibel sind. Darin gleichen sie dem in zugeschmolzener Glasröhre in Gas verwandelten Aether, der (die eingemischte Luft einberechnet) nur ein fünfmal grösseres Volumen als Aether hat. Du musst Dich nun in dieses hineinstudiren und es unter allgemeine Gesetze bringen. Zu Dumas habe ich kein Vertrauen; er ist ein Genie, aber auch ein Marktschreier, welcher die Unwahrheit sagt und schreit, um Aufsehen zu erregen; er kommt durch Berechnungen zu Ergebnissen und beschreibt Versuche, die er nicht ausgeführt hat, oder anders, wie er sie beschreibt, so z. B. die mit phosphorhaltigem Wasserstoff (dem selbstentzündlichen) und mit Weinöl. Sein Camphogen ist, wie mir scheint, eine ebensolche Marktschreierei,

denn wenn das, was er darüber angiebt, und wie ich es in Le Temps gelesen habe, richtig ist, so sind alle die Analysen, die er von Liebig anführt, falsch. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 27. August 1832.*

. . . Dank für den zweiten Theil des Lehrbuches, den ich soeben mit der Post erhalten habe. Du hast ein grosses Talent, lieber Mitscherlich, interessant, kurz und lehrreich zu sein. Ich erkenne ohne Missbehagen Deine Vorzüge an. In einem bist Du jedoch noch zurück, nämlich in der Geschwindigkeit.

Mitscherlich an Berzelius. *Daun in der Eifel bei Coblenz, 1. Oktober 1832.*

. . . Ich habe die Ferien benutzt und benutzen müssen, wieder eine geologische Exkursion zu machen; meine Gesundheit hat sich diesen Sommer viel besser erhalten, wie im vorigen, doch habe ich es mir zum Gesetz gemacht, jedes Jahr einen Monat in frischer Luft zuzubringen. Seit heute bin ich schon 14 Tage hier in der Eifel und von 6 Uhr des Morgens bis spät des Abends fortdauernd in Bewegung zu Fuss und zu Pferde. Ich habe im vorigen Jahre sechs Tage in dieser Gegend zugebracht und bereue es nicht, jetzt wieder zurückgekehrt zu sein. . . . Die vulkanische Eifel finde ich viel reicher an interessanten Erscheinungen als die Auvergne und Italien; dabei ist der Boden so wenig bedeckt, dass man diese sehr gut studiren kann. Ich habe hier vulkanische Ausbrüche gefunden, deren Durchmesser nur sieben Fuss beträgt. Vulkane, deren Rand ganz aus nichtvulkanischem Gebirge besteht, so dass sie nur vulkanische Bomben und vulkanischen Sand ausgeworfen haben, die vielleicht nur wenige Stunden in Thätigkeit waren. Ich habe sogar einen Vulkan gesehen, welcher nur zertrümmerte Grauwacken und Thonschieferstücke ausgeworfen hat, welche einen starken Wall um den Krater bilden; kaum $\frac{1}{10000}$ des ausgeworfenen Sandes besteht aus Schlacken. Ist die Wirkung der Vulkane durch Wasserdämpfe hervorgebracht, so waren diese also nicht heiss genug, um das Gestein, was sie herauswarfen, zu schmelzen. Ich habe hier wieder bei den vulkanischen Bomben viele ähnliche Erscheinungen wie vorher bei den vesuvischen gesehen, so dass häufig Glimmer, Hornblende, Pyroxen und Feldspath durch Schmelzung von anderen Gebirgsarten entstanden sind. Sollte mir die Regierung erlauben, die genaue Geheimkarte der Eifel, welche wegen mancher wichtigen militärischen Positionen nicht herausgegeben wird, zu benutzen, so will ich eine Abhandlung über die vulkanischen Erscheinungen in der Eifel bekannt machen, zugleich mit einer geognostischen Karte. . . . Ehe ich hierher ging, war ich in

Kassel, wo ich Wöhler fand, und verlebte zwei recht angenehme Tage bei Liebig; von Göttingen, wovon nichts mehr zu erwarten ist (ich meine von Stromeier und Hausmann), brauche ich Dir ja auch nichts zu erwähnen. Hausmann habe ich nicht einmal sprechen können; dagegen ist Weber desto thätiger, ihn hatten aber bisher seine Vorlesungen ganz in Anspruch genommen. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 18. Dezember 1832.*

. . . Ich bin gerade jetzt wieder mit der Salpetersäure beschäftigt; ich will nämlich das spezifische Gewicht des Dampfes der Salpetersäure von 1,42 bestimmen; in 8 Tagen sind diese Versuche vorbei; ich schicke Dir alsdann die Zahlen, wie ich sie jetzt erhalten werde. Das Verhältniss des Sauerstoffes des Wassers zum Sauerstoff der Säure, wie man es darin gewöhnlich annimmt, wie 1 : 1, und wie meine Versuche mir es gleichfalls angeben, könnte am Ende doch von der Schwierigkeit, sich diese Verbindung unvermischt zu erhalten, herrühren; 4 : 5 ist viel wahrscheinlicher. Wenn ich nach dem spezifischen Gewicht des Dampfes von der salpetrichten Salpetersäure das spezifische Gewicht des Dampfes der Salpetersäure berechne, so ist ein Maass Stickstoff mit $2^1/_2$ Maass Sauerstoff zu 2 Maass Salpetersäure verdichtet; es würde alsdann bei dem Verhältniss 4 : 5 auf 2 Maass Wasserdampf 1 Maass Salpeterdampf kommen, bei 5 : 5 aber ein zusammengesetzteres Verhältniss stattfinden, nämlich $2^1/_2$: 1. . . .

Karsten wird in diesen Tagen eine neue Abhandlung gegen uns bekannt machen. Weiss, der eifrig Theil daran nimmt, benutzt zugleich diesen Augenblick und die Zeit, in welcher er Rektor der Universität ist, um Gustav Rose ganz vom mineralogischen Kabinet zu entfernen. Humboldt nimmt wenig Antheil am Fortschreiten der Wissenschaften bei uns.

Ich habe soeben Citronensäure zum Krystallisiren erkalten lassen. Sollte bei dem Liebigschen Apparat der Wasserstoffgehalt nicht etwas zu gering ausfallen? Dass er das Verbrennungsrohr mit einem Kork verschliesst, scheint mir der Genauigkeit der Wasserbestimmung zu schaden. Ich bin sehr neugierig, das spezifische Gewicht der Dämpfe seiner Präparate, worin Benzoyl enthalten ist, zu bestimmen. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 1. März 1833.*

. . . Ich bin lange Zeit hindurch mit einer sehr langwierigen Arbeit von geringem Interesse beschäftigt gewesen, nämlich mit der Analyse des Porla-Quellwassers, die ich erst vor einer Woche abschloss. Die Säuren, die ich in diesem Wasser gefunden und über die ich Dir bereits geschrieben habe, habe ich später auch in der Sumpferde und im Rück-

stand von verfaultem Holze angetroffen und künstlich durch Behandluug verschiedener Stoffe, z. B. der Holzkohle, mit Salpetersäure dargestellt. Die eine derselben, die Quellsäure, ist, wie es scheint, überall identisch, während die andere etwas variirende Eigenschaften zeigt, sich aber stets als der ersteren so gleich erweist, dass derjenige, welcher die Sache nicht näher besieht, sie leicht für identisch nehmen könnte. Das Porlawasser enthält so viel kohlensaures Ammoniak, wie meines Wissens noch nie in einem Wasser gefunden worden ist. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 9. Mai 1833.*

. . . Bonsdorff hat mir geschrieben, dass Du die Pflege Deiner Gesundheit sehr vernachlässigst, und mir auferlegt, Dich daran zu erinnern und Dich ernsthaft zu ermahnen, Dich besser zu pflegen. Ich stimme in allen Theilen in seine Wünsche ein, füge aber hinzu, dass es besser ist zu sterben, als die Pflege der Gesundheit und die Aufmerksamkeit darauf, wie Bonsdorff es thut, zu einem unablässigen Gegenstand des Denkens zu machen. . . .

. . . Du frugst mich einmal, ob ich in meinem Jahresbericht etwas über Karstens Philosophia Chemica aufnehmen will. Ich beabsichtigte damals mich nicht darum zu kümmern, als ich aber zum Schreiben kam, dachte ich, dass es nicht schaden könne, ein paar Worte über diese elende Schmiererei zu sagen. Ich schicke Dir hier den Bogen des Jahresberichtes, wo dieselbe Seite 54 bis 60 erwähnt ist, weil ich vermuthe, dass dieser Dich interessiren dürfte.

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 10. September 1833.*

Dank für die Sendung. Die Erklärung der Präparate war kurz, aber verständlich. Die Art und Weise mit Zusetzung einer Basis zu zersetzen, welche die Kohlensäure zurückhält, öffnet ein neues Feld für die Erzeugung von Verbindungen. Im Allgemeinen kann das Studium der trockenen Destillationsprodukte als ein besonderer und neuer Theil der Chemie betrachtet werden, der mit der Zeit ebenso weitläufig werden wird, wie es die organische Chemie ist, und neue Zweige treiben kann, je nachdem die Destillation: 1. ohne Zusatz geschieht, 2. mit Zusatz von Körpern, die sich oxydiren, 3. von Körpern, die nicht oxydiren, 4. von Körpern, die sich mit Kohle verbinden und solchen, die sich sowohl mit Kohle verbinden wie auch Sauerstoff abgeben, 5. von Körpern, welche die Kohlensäure zurückhalten, wozu vielleicht noch mehrere andere Verbindungen gefügt werden könnten; aber welches Meer ist hier nicht auszutrinken, und doch wird es wohl in der Länge der Zeit geleert werden. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Giessen, 3. Oktober 1833.*

... Ich bin seit $2^1/_2$ Wochen auf einer Reise um meiner Gesundheit willen begriffen, welche ich, obgleich ich mich wohler als je vorher fühle, doch nicht habe unterlassen wollen. Wo ich keine wissenschaftlichen Freunde treffe, sind geologische Untersuchungen und Besichtigung von Fabriken meine Beschäftigungen. Ich hoffe, die Beschreibung der Vulkane der hinteren Eifel dieses Mal vollenden zu können, habe aber schon eine neue Untersuchung über das Alter des Granits angefangen, wozu mir der Harz viele Gelegenheit dargeboten hat. Am interessantesten waren grosse Granitgänge, welche bis auf eine halbe Stunde Länge sich im Uebergangsgebirge erstrecken. Die Erscheinungen, durch welche Hoffmann u. A. als beweisend angesehen haben, dass der Granit des Harzes jünger als das Uebergangsgebirge sei, sind nur diesen Granitgängen zuzuschreiben, so dass der eigentliche Granit des Harzes älter als das Uebergangsgebirge ist, und so mag es auch wohl in Schweden sein. Sehr schön wäre es, wenn doch Jemand eine Granitwand zeichnen wollte, wie es deren mehrere, wenn ich nicht irre, bei Stockholm giebt, worin man den Granit in eckigen Bruchstücken und mit Gängen durchsetzt sieht; mir wäre eine solche Zeichnung sehr willkommen, um einen Holzschnitt danach machen zu lassen.

Ich habe für die zweite Auflage meines Lehrbuches diesen Sommer fast ausschliesslich arbeiten müssen; zu der Bestimmung des spezifischen Gewichts der Dämpfe, zu einer Untersuchung über die Aetherbildung, und verschiedener Kohlenwasserstoffarten bin ich gewissermaassen nur dadurch veranlasst worden; mit den Kohlenwasserstoffarten werde ich mich noch mehr beschäftigen. Der Kohlenwasserstoff, welcher gleiche Maasse Kohle und Wasserstoffgase enthält, wird mir, wie ich erwarte, noch manche Schwierigkeiten machen; wie die Naphthaline, verbindet er sich mit Säuren nicht, was bei dem Saponin, welches man auf ähnliche Weise aus der Benzoësäure, wie dieses aus der Stearinsäure erhält, der Fall zu sein scheint. Das Saponin ist leichter als absoluter Alkohol. ...

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, im Juni 1834.*

... Du wirst X.'s Streitschriften (siehe S. 19 u. 20) gegen Löwig gelesen haben; ganz in demselben Ton bin ich von ihm jetzt angegriffen; meine Abhandlung über das Benzin war dazu der Grund. Die einzige persönliche Kränkung, welche darin für ihn vorkommen könnte, war, dass durch einen Fehler des Poggendorffschen Korrektors sein Name, welcher zweimal vorkam, einmal gestrichen war, ein Fehler, welchen ich als Druckfehler, sowie ich ihn bemerkte, schon vor zwei Monaten im Novemberhefte auf dem Umschlage von Poggendorff habe auf-

führen lassen. X. hat mich angegriffen, weil Peligot am 21. Oktober die Darstellung des Benzins (des Benzols) aus der Benzoësäure angekündigt hat. Da Du und Faraday schon im August diese Substanz von mir erhalten hast, Ende August meine Abhandlung schon gedruckt war, so wurde es mir leicht, mich zu rechtfertigen. Es würde dieses ein Grund für mich sein, sogleich eine Uebersicht meiner jetzigen Beschäftigungen zu geben, so schädlich ich auch ein solches Treiben für die Wissenschaft und den Ruf eines Naturforschers halte. Wirst Du mir es je übelnehmen, wenn ich Versuche anstelle, um eine Theorie, welche Du aufgestellt oder angenommen hast, zu vereinfachen? Ich werde es gewiss nie Jemandem übelnehmen; auch glaube ich nicht, dass Wöhler sich im Mindesten gekränkt gefühlt hat, wenn ich Versuche anstelle, um für die Thatsachen, welche er mit Liebig entdeckt hat, eine einfachere und vielleicht auch für viele andere Verbindungen geltende Erklärung zu suchen. . . .

. . . So tief wie mich der allmähliche Verlust meiner Freunde kränkt, so viel Vergnügen machen mir meine Vorlesungen; die Anzahl meiner Zuhörer beträgt in diesem Semester 150 in der Chemie und 110 in der Physik; dadurch habe ich so viele Geldmittel erhalten, dass ich eine eigene mechanische Werkstatt bei mir mit zwei Mechanici und einem Tischler habe einrichten können, um mir für die physikalische Vorlesung die nöthigen Apparate zu verschaffen; es war für mich selbst ein grosser Genuss, viele Erscheinungen, welche ich vorher nur im Kleinen angestellt habe, recht im Grossen ausführen zu können. Ausser anderen ausgezeichneten Männern aus der Stadt besucht Humboldt meine Vorlesungen über Physik regelmässig.

. . . Die Liebe zum Studium der Chemie hat bei uns so zugenommen, dass in einigen Städten z. B. in Coblenz Vorlesungen darüber gehalten werden, welche von 60 bis 70 Zuhörern besucht sind.

Meine Versuche, Wöhler für Berlin an Hermbstädts Stelle zu gewinnen, sind missglückt. Man hatte mir versprochen, ihm eine Stelle, welche mir bei der Kriegsschule angetragen wurde und 500 Thlr. Gehalt giebt, zu geben. Ich wandte mich dringend an Beuth, damit dieser ihm gleichfalls etwas verschaffen möchte, erhielt aber eine sehr wenig günstige Antwort, so dass ich wenig Hoffnung für Wöhler habe und er selbst sie auch schon aufgegeben hat; man scheint ihm seine plötzliche Abreise von Berlin übel genommen zu haben.

Für H. Rose ist noch weniger zu hoffen; er ist zu bedauern, dass er seine Zuhörer ebenso behandelt wie seine Freunde; die Klagen über ihn als Lehrer sind sehr allgemein. Am wahrscheinlichsten ist es mir, dass Magnus von den Hermbstädtschen Stellen Einiges erhalten wird. H. Rose hat übrigens die Stelle als Examinator wiedererhalten; er ist für Hermbstädt eingetreten.

Mitscherlich an Berzelius.

Recht herzlich danke ich Dir für Deine beiden Briefe, der erste hätte mir nicht angenehmer kommen können, es war gerade zu einer Zeit, wo mir ein paar freundliche Zeilen von Deiner Hand recht tröstend waren. . . . Ich habe mich über die Schreibart gefreut, die mir so lebhaft einen innigen Freund zurückruft, welcher seit 15 Jahren mir zahlreiche Erinnerungen an herzliche und freundschaftliche Aeusserungen und Beweise von Liebe geschenkt hat, was ich kaum von einem von allen den Leuten sagen kann, denen ich umgekehrt so manche Dienste geleistet habe. . . .

. . . Ich lege in diesen Tagen die letzte Hand an die Untersuchung der Benzoëverbindungen; ich lege Dir etwas benzoëschwefelsauren Baryt bei: $\dot{Ba} + 2\,\dddot{S}\,8\,O\,10\,H\,14\,C$, diese Säure scheint mir unter den verschiedenen Verbindungen die interessanteste; mit einem Ueberschuss von Kali lange gekocht, zerlegt sie sich nicht in Schwefelsäure und Benzoësäure. . . . Es war mein Vorsatz, mich nach dem Benzin mit dem Naphthalin zu beschäftigen. Die Verbindungen, welche man durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Naphthalin erhält, sind denen, welche das Benzin giebt, sehr ähnlich. Ich habe das Naphthalin mehrere Male analysirt und stets 5 Maass Kohlenstoff und 4 Maass Wasserstoff erhalten, sowie überhaupt bei der Liebigschen Untersuchung — die ausgenommen, welche er mit Wöhler angestellt hat — die Wasserstoffbestimmung kein Zutrauen verdient. Was ihn bewogen hat, von Deiner Art, das Wasser aufzufangen, abzugehen, weiss ich nicht. Ich habe mir für meine Untersuchungen einen Apparat (für die Elementaranalyse) zusammengestellt, mit dem ich sehr zufrieden bin, und der fast ganz wie der Deinige ist. Ich habe dabei zur Absorption der Kohlensäure gleich Jolli die Kaliauflösung angewandt, sehe aber in der That nicht, dass dies einen grossen Vorzug vor dem Kali in Stücken, welche man in die Glocke bringt, darbietet. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 8. Juli 1834.*

. . . Ich sehne mich sehr, die Fortsetzung Deiner Arbeit über Benzin und Benzoëschwefelsäure zu lesen. Kommt aber diese Arbeit zuerst in Dein Lehrbuch und daraus in die Journale, so wird sie ein eben solches Stückwerk, wie die über die salpetrigsauren Salze: zu viel für einen Anfänger und zu wenig für einen Gelehrten. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *(Bruchstück vom Sommer 1834).*

. . . Zu keiner Zeit scheint mir Dein volles Wohlbefinden und Deine ganze Thätigkeit für die Wissenschaft so unentbehrlich zu sein, wie jetzt. In England ist von den Männern, welche durch grosse Ver-

dienste sich mit Dir gleichzeitig auszeichneten, keiner mehr vorhanden; was in Frankreich übrig geblieben ist, ist als abgestorben zu betrachten. Gay-Lussac hat ganz aufgehört und Dulong ist so leidend, dass von ihm nicht zu erwarten steht, dass er irgendwo kräftig eingreifen wird. Von Dumas geht jetzt fast Alles in Frankreich aus; wie ausgezeichnet aber auch seine Entdeckungen sind, so ist die Richtung seiner Thätigkeit von der Art, dass er jede neue Thatsache zum Gegenstand einer Intrigue macht, die den Gelehrten wie das wissenschaftliche Streben heruntersetzen muss. . . .

Von Bonsdorf habe ich zuerst mit Erstaunen gehört, auf welche Weise Du Deine Pension verloren hast; es hat mich und Alle, denen ich es mitgetheilt habe, tief gekränkt. Es kommt mir fast unpassend vor, dass ich mich über meine unangenehme Lage beklage, wenn Dir, da Du Deinem Vaterlande so viele Opfer gebracht hast, und das Dir so viel schuldig ist, so etwas begegnen kann. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 31. Oktober 1834.*

. . . Deine Abhandlung über die Bildung des Aethers enthält etwas, was Licht über Vieles verbreitet. Diese Abhandlung scheint mir ein Meisterstück zu sein. Deine Untersuchungen über das Benzin und seine Verbindungen sind höchst interessant. Nicht in gleichem Grade ist es Deine Theorie von der Zusammensetzung der Benzoësäure, in die ich unmöglich einstimmen kann, ebenso wenig wie in die Beweise dafür, dass z. B. Benzin und Schwefelsäure eine neutrale Verbindung geben, die der Benzinkohlensäure analog ist, aus der aber 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, d. h. 1 Atom Wasser, ausgeschieden ist, was mit anderen Worten sagen will, dass das Benzin und die Schwefelsäure einander zersetzt und also etwas hervorgebracht haben, das mit der Benzinkohlensäure nicht analog ist. Diese theoretischen Fragen von den Arten der Zusammensetzung sind oft genug von geringem Gewicht. Wir können nicht zur Kenntniss von der relativen Lage der Atome gelangen, und da erübrigt uns nur, nach dieser Richtung mögliche Abänderungen zu untersuchen, und da, wo diese nicht in einer mit der Theorie vereinbarten Weise vor sich gehen, ist die Theorie eine reine Fiktion, obschon in diesem Fall richtig, da sie mit der Anzahl der Atome zu vereinbaren ist. In der neuen Auflage des Lehrbuches habe ich auch Deine Theorie von der Zusammensetzung der Benzoësäure angeführt, dabei aber als meine persönliche Ansicht geäussert, dass dieselbe nicht so befriedigend ist, wie die Theorien, die vorher angegeben sind, und nach denen die Zusammensetzung der Benzoësäure mit derjenigen anderer Pflanzensäuren analog ist. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, Mitte Juni 1835.*

... Diese Arbeit über das Benzin, sowie die Bekanntmachung derselben ist mir sehr verleidet, und ich wünsche recht sehr, dass ich sie nie angefangen hätte, da es das erste Mal ist, dass Du meine Ansicht nicht billigst, wodurch sie wie die Resultate der Arbeit für mich allen Werth verlieren. ... Die Verbindungen, welche man mit dem Namen Stearin und Elaïn bezeichnet, zerfallen in eine sehr grosse Anzahl selbständiger Substanzen, wovon man Viele recht rein voneinander trennen kann. Das Olivenöl, welches bei 20° noch nicht fest wird und mir nie Stearin gegeben hat, die Cacaobutter, das Cocosöl, das Palmöl und andere Substanzen dieser Art mehr sind voneinander ebenso sehr verschieden, wie der Essigäther vom Oxaläther, ebenso die Säuren, welche sie liefern; Alle geben beim Verseifen Oelsüss, mit dem ich bisher ganz vergebens besondere und aufklärende Verbindungen darzustellen versucht habe.

Seit dem Ende des vorigen Jahres habe ich in der grössten Unruhe gelebt. ... Es fing ein Streit an, welcher, wenn er nicht den erwünschten Erfolg gehabt hätte, mich bewogen haben würde, mein Amt niederzulegen und Berlin zu verlassen.

Enke hatte nämlich eine neue Wohnung in der Sternwarte erhalten, und seit drei Jahren war mir schriftlich eine Dienstwohnung zur Vermehrung meiner wissenschaftlichen Einrichtungen vom Ministerium zugesichert worden; meine ganze künftige Thätigkeit als Lehrer, und die Nützlichkeit meiner Sammlungen und meines physikalischen Apparates, welchen ich aus meinen eigenen Mitteln angeschafft habe, und welcher für die Universität ein dringendes Bedürfniss war, hing ganz davon ab, ob mir dieses Versprechen gehalten wurde. Seit einigen Tagen bin ich erst vollkommen in Besitz, so dass bis um Michaelis die Zimmer für Sammlungen, das Auditorium, die Zimmer für wissenschaftliche Arbeiten, was das Bauliche anbetrifft, eingerichtet sind. Da auch die Kosten für diese Einrichtungen mir zum Theil zur Last fallen, so habe ich ziemlich freie Hand, was die Einrichtung anbetrifft, an welcher ich bis an das Ende meines Lebens wohl keine weitere Veränderung machen werde.

Berzelius an Mitscherlich. *Paris, 29. Juli 1835.*

... Du gabst in Deinem Briefe grossem Bedauern oder, vielleicht richtiger, einiger Betrübniss darüber Ausdruck, dass ich nicht auf die verschiedenen theoretischen Ansichten eingehen will, die mit Deiner Ansicht über die Zusammensetzung der Benzoësäure in Zusammenhang stehen, aber, bester Freund, so lange das Sprichwort: Tot capita, tot sensus wahr ist, so lange ist es auch unmöglich, dass irgend eine Art

von Freundschaft oder anderem gegenseitigen Wohlwollen eine Geneigtheit erzeugen kann, Ansichten als wahrscheinlicher anzunehmen, als sie es nach unserer eigenen, auf individueller Organisation beruhenden Anlage zu sein scheinen. Solches ist ja zwischen Freunden nicht ausführbar und darf auch keinem Unruhe bereiten; man tauscht seine Gründe für und gegen aus, ohne dass dies die bestehende Freundschaft verändert. So hoffe ich, dass es mit uns gehen wird. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 25. November 1836.*

. . . Die Universitätsdirektion, an deren Spitze der Kronprinz als Kanzler steht, hat mich darum gebeten, Dich zu veranlassen, Thanlow (welcher Professor der Chemie an der Universität Christiania werden sollte) als Schüler anzunehmen, um ihn zu einem tüchtigen Lehrer in der Chemie auszubilden, indem er Deinen Vorlesungen folgen, möglicherweise Dir auch behülflich sein darf, für dieselben zu präpariren, um dadurch mit den Versuchen für Vorlesungen vertraut zu werden, und die Erlaubniss erhält, in Deinem Laboratorium unter Deiner Leitung Versuche anzustellen.

. . . Da ich vermuthe, dass Du nun Dein neues Laboratorium in Ordnung hast, so ist die Gelegenheit, die ihm bei Dir geboten werden kann, sich zum Chemiker auszubilden, wohl die beste, die sich finden lässt, denn soweit ich die Unterrichtsanstalten anderer Länder kenne, giebt es keine, die mit Deinem Lehrstuhl verglichen werden kann. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 20. Mai 1837.*

. . . Die Einrichtung meiner Sammlungen und Apparate nimmt mir fast meine ganze Zeit, welche ich zu wissenschaftlichen Untersuchungen bestimmen kann. Um das Gebäude dazu zu erhalten, und mich anderen Unannehmlichkeiten zu entziehen, habe ich einen Theil der Baueinrichtungen und die Kosten der ganzen wissenschaftlichen Einrichtungen übernommen. Ich bin dadurch in meinen Mitteln und Thätigkeit so beschränkt, dass ich mich vielen Beschäftigungen unterziehen muss, die ich sonst nie unternommen hätte.*) Sähe ich nicht, dass etwa in

*) Dass es anderen Gelehrten damaliger Zeit nicht viel besser ging, geht aus den nachfolgenden Briefstellen hervor.

Der bekannte Professor der Chemie G. Bischof schreibt am 3. August 1841 an Mitscherlich: . . . Ich habe in meinem Votum von meinem Standpunkte aus ihm so weit Recht geben müssen, dass es allerdings traurig für den Professor der Chemie ist, wenn er, wie ich, gezwungen ist, alljährlich die A B C-Versuche für die Vorlesungen ohne Ausnahme selbst vorbereiten zu müssen. Ich bin ohne alle Hülfe, denn die Hälfte der Assistenten ist meistens weniger als Null. Einige Male und wieder in dem gegenwärtigen Augenblick habe ich auf eigene Kosten einen Gehülfen angenommen, um nur einige Erleichterung zu haben. Aber es ist hart für mich,

Jahresfrist diese Anordnungen vollendet sein würden, und ich dann ruhig fortarbeiten kann, so würde ich verzweifeln. . . . Der Kronprinz (von Schweden) war mehrere Stunden bei mir und hat mit grosser Theilnahme und Freundlichkeit meine Einrichtungen angesehen, und so Vieles darin aus Deinen Vorlesungen wiedererkannt. Welche Ausdrücke Du wählen magst, um ihm aufs Innigste für diese Theilnahme zu danken, so können sie nicht herzlich genug meinen Dank dafür ausdrücken. . . .

Mein jüngstes Kind (der Herausgeber) hat mir im letzten Winter viel Sorgen gemacht, wir haben es dem Tode glücklich entrissen; meine zahlreiche Familie, 6 Kinder, befinden sich recht wohl, und meine älteste Tochter (Frau Professor Wiedemann in Leipzig) wird in einigen Jahren hoffentlich so weit sein, dass sie mir als Laborant wird dienen können. . . .

einen solchen Aufwand machen zu müssen, da ich nur die kärgliche Besoldung von 1100 Thalern habe. Ich habe daher auf die Nothwendigkeit hingewiesen, dass eben so gut, wie der Professor der Anatomie seinen Prosektor, der Professor der Mineralogie und Zoologie seinen Conservator, die Professoren der Klinik ihre Angestellten haben u. s. w., auch dem Professor der Chemie ein selbständiger Gehülfe zugetheilt werden müsste, und dass nur dann jedem Studirenden Gelegenheit gegeben werden könnte, sich in chemischen Arbeiten zu üben. Ein Gehülfe muss immer im Laboratorium anwesend sein, um auch dann die Arbeiten der Studenten leiten zu können, wenn der Professor durch seine Vorlesungen und andere Arbeiten verhindert ist, gegenwärtig zu sein. Ausserdem ist aber auch freilich ein Lokal erforderlich, worin junge Leute unabhängig von den Vorlesungen arbeiten können. . . .

Weiter schreibt der bekannte Professor der Chemie A. Schrötter in Wien am 11. März 1854 an Mitscherlich: . . . Obwohl ich über 20 Jahre als Professor diene, beläuft sich mein Gehalt in diesem Augenblicke nur auf 1740 fl. und 150 fl. Quartiergeld, also nicht einmal auf 2000 fl.! Da am Institute weder Kollegiengelder eingeführt sind noch die amtlichen Arbeiten (Gutachten in Zollprivilegien und viele andere Angelegenheiten) honorirt werden, so ist dies das ganze Einkommen eines Professors an der höchsten technischen Lehranstalt der Monarchie, wenn er nicht das Glück oder Unglück hat, zu den drei ältesten zu gehören, in diesem Falle hat er um 300 fl. mehr! — Aus diesem Grunde ist es begreiflich, dass die meisten Professoren an dieser Lehranstalt ihre Stellung nur als Nebensache betrachten und auch betrachten müssen. Der eine ist einer der Direktoren der Südbahn und der Donaudampfschifffahrt-Gesellschaft, der andere Direktor bei der Nordbahn, der dritte giebt Privatlektionen für Damen, der vierte ist Direktor einer Lebensversicherungsanstalt u. s. w. . . . Was aber gegenwärtig meine Stellung ganz besonders unangenehm macht, ist das Verhältniss, in welchem ich zum Ministerium oder besser gesagt, zum Minister des Unterrichts stehe. Dieser verfolgt zwei Richtungen, in welchen ich seine Ansichten nicht theilen kann, nämlich die ultramontane und die slavisch-nationale. . . . Es knüpft sich an meine bekannte Denkungsweise eine persönliche Abneigung des Ministers noch aus dem Jahre 1848 her, . . . weil ich mich an einer Gesellschaft betheiligte, die den Zweck hatte, das deutsche Element in Oesterreich auf gesetzlichem Wege zu schützen, . . . einem Deutschen es als Verbrechen anrechnen, dass er in Oesterreich, das selbst deutsch werden muss, wenn es nicht zu Grunde gehen soll, deutsch bleiben will, das scheint mir von Seite eines Ministers doch etwas ungerecht. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 17. Juni 1837.*

. . . Es würde mich sehr interessiren, Dein Laboratorium, das vermuthlich das zweckmässigste werden wird, das ein Professor der Chemie je besessen hat, fertig zu sehen.

Ich komme jetzt wahrscheinlich aber nicht mehr dazu, eine Reise in das Ausland zu machen. Man wird mit den Jahren träger, und wenn man dann eine angenehme Häuslichkeit hat, die ein Junggeselle nie besitzt, so vermindert sich die Reiselust noch mehr. Kommt nun hierzu, dass die angenehme Häuslichkeit viel mehr als das ungemüthliche Junggesellenleben kostet, so dass nichts übrig bleibt, um damit die Kosten einer Reise zu bestreiten, so begreifst Du leicht, dass ich nunmehr als ein an der Scholle Klebender zu betrachten bin.

. . . Ich bin eine Zeit hindurch mit Versuchen beschäftigt gewesen, die mich mit ihren stets abweichenden Ergebnissen mehr gefoppt als vergnügt haben, und zwar aus nachfolgenden Gründen: Da der Aether in der Weinschwefelsäure eine Base zu sein scheint, die mit anderen Basen Doppelsalze giebt, so entstand die Frage: Sind alle diese Säuren von derselben Art? Deine Versuche mit der Benzoëschwefelsäure zeigen, dass diese Frage mit Nein beantwortet werden muss. In der Benzoëschwefelsäure aber sättigt die Schwefelsäure ganz dieselbe Menge Basis, wie wenn keine Benzoësäure dabei wäre. Ich frage nun: Sättigt die Säure stets, wenn sie mit einem organischen Körper verbunden ist, der in die Verbindung nicht als Base eingeht, dieselbe Menge Basis wie dann, wenn sie frei ist? Für die Beantwortung dieser Frage . . . wählte ich die Naphthalinschwefelsäure.

Ich fand, dass sie, wenn sie im Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Kalihydrat behandelt wird, das in einer ziemlich geringen Menge Wasser aufgelöst worden ist, während des Abkühlens naphthalinschwefelsaures Kali in Krystallen absetzt, und dass sich dann in der Mutterlauge keine Spur von schwefelsaurem Kali findet. Das Naphthalin ist also keine Base, obschon die Schwefelsäure nur halb so viel Base wie ohne Naphthalin sättigt. Mit Kalihydrat einer solchen Hitze ausgesetzt, dass das Naphthalin anfängt zu verdampfen, giebt sie in Wasser eine Lösung, die mit Salzsäure nicht nach $\dot{S}$ riecht, mit ihr gekocht aber $\dot{S}$ in Menge entwickelt. Sie enthält also, wenn Liebigs Angaben bei seinen Untersuchungen der Isothionsäure als richtig betrachtet werden können, Unterschwefelsäure. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 10. Juni 1838.*

. . . Ich sähe Schweden gerad jetzt gerne wieder; seit einigen Jahren habe ich meine Ferien zum Studium der Gangbildungen verwandt, und möchte gern recht bald, was ich darüber gesehen, bekannt

machen, natürlich nur das, was auf Chemie Bezug hat. Wie ich von den Lagerstätten der Metalle in Schweden weiss, so sind sie von denen der übrigen Länder sehr verschieden, so dass Spaltenausfüllungen mit Bruchstücken, ja mit Thonschiefer und Grauwacke in Schichten, in Schweden nicht vorkommen, auch wohl nicht vorkommen können. Unsere Gangausfüllungen sind unbestreitbar auf nassem Wege entstanden. Verdriesslich ist es aber doch, dass die Krystallisation der Kieselsäure auf keine Weise aus einer wässerigen Auflösung gelingt, während man Schwefelmetalle und kohlensaure Verbindungen recht leicht erhält. Ist Dir nicht irgend eine Erscheinung, welche dazu führen könnte, vorgekommen?

Ich bin diesen Augenblick mit der Analyse der Margarinsäure beschäftigt. Ich glaube, dass ich allen Anforderungen, welche Du an einen Apparat zur Elementaranalyse gemacht hast, so viel wie ich beurtheilen kann, entsprochen habe. Darf ich Dir nicht einen Apparat, wie ich ihn jetzt anwende, zuschicken? mir scheint es in den meisten Fällen nothwendig, nach dem Verbrennen mit Kupferoxyd durch Erhitzen von chlorsaurem Kali so viel Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr durchstreichen zu lassen, bis alles Kupfer wieder oxydirt ist. Bei den Fett- und Oelarten erhält man sonst den Kohlenstoffgehalt stets zu niedrig. In neuerer Zeit habe ich die Lampe von Hess mit kleinen Modifikationen angewandt und bin damit sehr zufrieden.

Sehr gespannt bin ich auf Deine ausführliche Abhandlung über das Verhalten der Schwefelsäure zum Naphthalin; diese Untersuchung hat recht unerwartete und für die Theorie entscheidende Resultate gegeben. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 1838.*

Seit längerer Zeit war Altenstein (der preussische Minister) krank, so dass ich ihn gestern erst gesprochen habe, und mit grosser Freude habe ich von ihm gehört, dass er eine alte Schuld Dir, mein innig verehrter Freund, endlich abzutragen, bemüht gewesen ist, nur thut es mir leid, dass ich so spät Dir meine Theilnahme und Freude darüber erst versichern kann. Dir kann es bei den vielen Auszeichnungen zu Hause und von auswärts gleichgültig sein, ob noch irgend etwas hinzugelegt wird; ist es aber ein Beweis der Dankbarkeit für die vielen Verdienste, welche Du Dir um dieses Land erworben hast, so wird es Dir von diesem Gesichtspunkt aus nicht unlieb sein. Nach Altensteins Worten zu schliessen hat er Dir selbst nicht weiter eigenhändig geschrieben, er hat mich mündlich Dir zu sagen ersucht, dass er Dir für die Theilnahme und das Interesse, welches Du uns erwiesen hattest, und für die allgemeine Verbreitung Deiner Methoden, welche bis in die

kleinsten Städte bei uns gedrungen sind, diese Anerkennung schuldig sei. Recht lieb war es uns Allen, dass er auch eine Klasse gewählt hat, welche bisher kein lebender Gelehrter als solcher bei uns jetzt erhalten hat. Auf dem Ministerium höre ich, dass Du schon im vorigen Monat die Zusendung darüber erhalten hast.

... Ich finde die Stearinsäure unter den Verseifungsprodukten sehr selten, eigentlich nur im Hammeltalg; die anderen Fettarten gaben mir Margarinsäure, die man auch aus den vegetabilischen festen Fetten häufig erhält. Ich finde sie aus 34C 64H 4O zusammengesetzt; den Kohlenwasserstoff, welchen ich durch Destillation mit Kalk daraus erhalte, kann ich bisher nicht vor einem bestimmten Kochpunkt erhalten, er enthält aber auf 1 Maass Kohlenstoffgas 2 Maass Wasserstoffgas. Ich fürchte, dass bei den mit Liebigs Apparat untersuchten fettigen Säuren sowohl der Wasserstoff als der Kohlenstoffgehalt falsch ist. Ich habe nach Deiner Vorschrift ein Rohr mit angefeuchtetem Kali in Stücken mit dem Absorptionsapparat verbunden und erhalte eine Gewichtszunahme desselben von 0,004 bis 0,005 g. Für die fettigen Säuren ist es unerlässlich, durch Sauerstoff das Kupfer wieder zu oxydiren. Der Punkt, wobei sie flüchtig sind und das Kupferoxyd zersetzen, liegt sehr nahe zusammen, so dass, wenn eine grössere Menge der Substanz mit Kupferoxyd in Berührung kommt, ein Theil davon das Kupferoxyd reducirt, und ein anderer Kohle auf das reducirte Kupfer absetzt. ...

Mitscherlich an Berzelius. *Berlin, 6. August 1841.*

... Sollte ich Dir noch einmal willkommen sein, so würde ich gern in den nächsten Jahren wieder nach Schweden gehen. Ich habe fast gar nichts von dem gesehen, was ich, um unsere geognostische Untersuchungen, besonders die der Gangverhältnisse, mit den schwedischen vergleichen zu können, zu sehen mir vorgesetzt hatte, und so viel Neues, dass die Zeit, nur um mir eine richtige Vorstellung des Bekannten zu machen, nicht hinreichend war. Zweimal habe ich früher Schweden gesehen, das dritte Mal aber ein ganz anderes Bild von der Entstehung und Natur des Landes erhalten, wie vorher, und wie es unsere Geologen auch nicht haben.

Der Winter und der verflossene Theil des Sommers ist mir schnell vergangen, und nur ein kleiner Theil von dem, was ich mir vorgesetzt habe, ist fertig geworden. Die täglichen Vorlesungen und Examina stören und unterbrechen jede Untersuchung, welche sich über lange Stunden ausdehnt und setzen mich, je mehr das Alter heranrückt, in Verzweiflung. Ich habe mich zuletzt mit einer Abhandlung über die chemische Verwandtschaftskraft beschäftigt, den dritten und vierten Theil werde ich jetzt bald drucken lassen, in dem Letzteren habe ich

versucht alle Thatsachen zusammenzustellen, wodurch die Lehre von der katalytischen Kraft begründet wird; es ist mir recht leid, dass ich Dir den Versuch mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali nicht habe zeigen können; ich mache ihn in meinen Vorlesungen so, dass ich zwei Glasröhren in ein Metallbad hineinstelle; in das eine schütte ich chlorsaures Kali, in das andere chlorsaures Kali und Kupferoxyd, und versehe beide mit einem Entbindungsrohr; in dem letzteren ist alles chlorsaure Kali schon zersetzt, ehe in dem anderen die Zersetzung beginnt. . . .

. . . Ich schreibe diesen Augenblick den Artikel Zucker und habe meinen Gehülfen (Trommer) hierfür veranlasst, eine weitläufigere Untersuchung über die Auffindung des Zuckers anzustellen. Wenn man Traubenzucker in wässerigem Kali auflöst, schwefelsaures Kupferoxyd zusetzt und die Auflösung erwärmt, so kann man durch die röthliche Färbung noch $\frac{1}{100000}$ Zucker erkennen, mit kohlensaurem Kali gelingt dieses gleichfalls, es lässt sich im Blute noch $\frac{1}{100000}$ zugesetzter Zucker nachweisen; im gesunden Blute ist kein Zucker enthalten. Wir wollen jetzt die Flüssigkeit der Chylusgefässe untersuchen; auch Dextrin kann man leicht auf diese Weise von Gummi unterscheiden; Gummi giebt eine Verbindung mit Kupferoxyd, die in überschüssigem Kali unlöslich ist, die Dextrinverbindung ist dagegen darin leicht löslich.

. . . Durch Liebigs Angriffe auf unsere Thätigkeit hier, was die Verbreitung chemischer Kenntnisse anbetrifft, bin ich gezwungen, öffentlich von den meinigen Rechenschaft zu geben, und wenn sie sich auch grösstentheils darauf beschränkt hat, dass ich Deine Methoden so verbreitet habe, dass sie durch das ganze Land hindurch gekannt und angewandt werden und seit längerer Zeit sich auch von hier aus nach England verbreitet haben, so glaube ich dadurch mir für Deutschland ein Verdienst erworben zu haben, welches Liebig, schon weil er zu spät kam, sich nicht mehr erwerben konnte. Sehr lieb wäre es mir, wenn Du mir gestatten willst, die neue Auflage meines Lehrbuches Dir zu dediziren und bei dieser Gelegenheit meines Verhältnisses zu Dir zu erwähnen. Bei meinen bisherigen Abhandlungen und bei jeder anderen Gelegenheit habe ich es für meine strenge Pflicht gehalten, nie Deinen Namen oder Deine Arbeiten und Untersuchungen mit irgend einer lobenden und preisenden Bemerkung zu erwähnen; ich habe dieses nicht für unser Verhältniss würdig gehalten, ich habe Dich als über meinem Lob stehend ansehen müssen, und ich habe auch noch nie gefunden, dass irgend ein edeldenkender Mann dieses verkannt hat, und je an meiner Dankbarkeit und Verehrung für Dich gezweifelt hätte; nach so langer Zeit, nachdem die besten Jahre meiner Thätigkeit bald vorüber sind, und ich keine weiteren Ansprüche noch Hoffnungen hege, ist es mir wünschenswerth, mich einmal aussprechen zu dürfen.

... Seit Altensteins Tode schweben wir hier in einer grossen Unruhe; er hatte mit grosser Willkür administrirt, und nur von sehr Wenigen sind die Stellungen so fixirt, dass sie sorgenfrei der Zukunft entgegen sehen können. Der jetzige Minister hat guten Willen, kennt aber die Personen und Zustände noch sehr wenig. Humboldt ist auf längere Zeit verreist und wohl nicht ohne Absicht, da sein Einfluss sehr gering geworden ist, und man sich beim Wechsel der Regierung und des Ministeriums viel von ihm versprach. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 3. September 1841.*

... Von Deiner Abhandlung über die chemischen Verwandtschaften habe ich in dem Monatsbericht der Akademie zu Berlin die zwei ersten Abtheilungen gelesen. In der ersten Abtheilung findet sich Manches, worüber ich mit Dir verschieden denke.

In der zweiten Abtheilung hast Du die Dumasschen Typen mit einer sehr grossen Klarheit dargestellt. Wäre ich Dumas, so würde ich mit dem Schauspieler sagen, der von dem Souffleur so laut berichtigt wurde, dass die Zuschauer es hörten: ja, ja, das war es, was ich sagen wollte. Deine Darstellung der Wirkungen der katalytischen Kraft erwarte ich mit grossem Interesse.

Der Versuch, mit so grosser Leichtigkeit Zucker in Thieren und Pflanzen zu entdecken, hat mir grosses Vergnügen bereitet. Es dürfte gleichwohl, um diese Reaktion völlig zuverlässig zu machen, noch nachzusehen sein, ob nicht möglicherweise auch einige andere organische Stoffe dieselbe Art von Farbenveränderung hervorbringen können, denn erst dann, wenn man darüber Gewissheit hat, dass dieses nicht der Fall ist, kann man für sie volles Vertrauen hegen. Für Deine Güte, mir die neue Auflage Deines Lehrbuches zueignen zu wollen, was für mich sehr schmeichelhaft ist, danke ich Dir herzlich. Ich sehe keinen Grund, weshalb ich diesen Beweis Deiner Freundschaft und dieses Andenken an unser gegenseitiges persönliches Verhältniss seit vielen Jahren zurückweisen sollte. — Was Du über die Vermeidung von Urtheilen sagst, die Du in Deinen wissenschaftlichen Schriften stets gewahrt hast, ist dies ja nur das, was jeder kluge Mann thun sollte. Es würde uns auf dem Punkte, auf welchem wir uns jetzt befinden, schlecht anstehen, wenn wir in wissenschaftlichen Abhandlungen einander durch Urtheile, die auf captatio benevolentiae hinzielen, zu gegenseitigem Lobe einladen wollten. . . .

... Es ist Schade, dass Humboldt für den allgemeinen Unterricht in Preussen nicht mehr um Rath gefragt wird oder an den Berathschlagungen über denselben theilnimmt, denn auf diesem Gebiete hat er nicht nur höhere Anschauungen als Andere, sondern auch eine aus-

gedehntere Erfahrung. Hat er nun vielleicht die Absicht, in Paris zu bleiben? Dieses wäre wie wenn ein Edelstein aus der Krone des Königs von Preussen in diejenige des Königs Ludwig Philipp gesetzt würde. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 9. August 1844.*

. . . Es ist nun lange her, seit ich etwas von Dir gehört habe. Dass Du indessen fortfährst, für unsere Wissenschaft wirksam zu sein, ersehe ich aus den Monatsberichten der Berliner Akademie. Meine Wirksamkeit in der experimentalen Chemie nähert sich ihrem Ende. Es geht bei 65 Jahren nicht so gut, Untersuchungen auszuführen, wie bei 45. Ich kann zwar nicht sagen, dass ich mein Laboratorium gänzlich aufgegeben habe, doch kommt aus ihm künftighin wahrscheinlich nichts mehr. Einmal muss man doch aufhören. Ausserdem nimmt die neue Auflage des Lehrbuches beinahe alle meine Zeit in Anspruch, so dass ich, wenn auch die Lust zu Untersuchungen noch ebenso gross wäre wie früher, gleichwohl nicht die erforderliche Zeit haben würde, solche auszuführen. Wenn ich daran denke, wieviel vom Lehrbuche noch der Umarbeitung harrt, und dass ich in 5 Jahren, wenn ich so lange lebe, 70 Jahre alt bin, so fühle ich mich angespornt, die Zeit so fleissig wie möglich zu benutzen, um diese Arbeit zu Ende zu führen, während ich noch etwas Kraft besitze. . . .

Mitscherlich an Berzelius. *Godesberg bei Bonn, 15. September 1846.*

. . . Schon lange hat mein Leben, besonders mein wissenschaftliches, viel mehr trübe Momente als frohe, und die Zukunft sieht, was ich auch thun mag, noch trüber aus, so dass ich gern in die Vergangenheit zurückgehe. Aeussere ich meine Gesinnung gegen Dich auch nur selten in Briefen, so glaube ich doch, dass ich Dir so viele Beweise von Anhänglichkeit gegeben habe, dass ich über den einen oder anderen Brief, den ich Dir zu schreiben versäumt habe, mir keine bitteren Vorwürfe zu machen habe. . . .

Seit ein paar Tagen halte ich mich hier auf, um eine Vorbereitung zu einer Reise in die Eifel zu beendigen; ich habe früher auf die Untersuchung dieser Gegend viel Zeit verwendet, so dass die Beendigung derselben eine Gewissenssache für mich geworden ist; auch ist diese Fussreise für meine Gesundheit recht zuträglich, und der Gegenstand selbst ist von besonderem Interesse. Die vulkanischen Erscheinungen sind dort so einfach und so beschränkt, dass die Art und Weise wie sie stattgefunden haben, sehr leicht aufzufassen und richtig zu beurtheilen ist. Das Gebirge, die Grauwacke und der Thonschiefer hat in seiner Schichtung durch die vulkanischen Eruptionen nicht die mindeste Störung erlitten, manchmal sind aus einer kleinen Oeffnung nur Bruch-

stücke von Thonschiefer und Grauwacke vermittelst Dämpfen herausgeworfen, manchmal sind diese gemengt mit porösen Schlacken, manchmal ausserdem auch mit kompaktem Basalt. Die ganze herausgeworfene Masse bedeckt zuweilen nur eine Oberfläche von 100 Quadratfuss. Diese vulkanischen Erscheinungen sind unstreitig durch die senkrechte Stellung der Schichten bedingt, zwischen welche Wasser von oben eindringen konnte und in die von unten flüssiger Basalt in die Höhe stieg, wodurch das Wasser in Dampf umgeändert wurde, welcher in vielen Fällen, wie man es aus der Entfernung der herausgeworfenen Bruchstücke schliessen kann, nur mit der Kraft von einigen Atmosphären aus der Erde herausströmte. Sehr sonderbar ist es, dass bei dieser geringen vulkanischen Thätigkeit, die sich an den meisten Orten höchstens beinahe bis auf $^1/_8$ Quadratmeile erstreckte, Feldspathkrystalle von 1 Fuss Länge*) und Olivinkugeln fast von demselben Durchmesser vorkommen, die wahrscheinlich im zähflüssigen Zustande Abhänge heruntergerollt sind, denn ihre ganze Oberfläche ist mit angeklebten Grauwacken- und Thonschiefer-Bruchstücken umgeben. Bei der letzten Sendung schickte ich Dir die Karte von der Eifel nebst zwei Detailkarten; ich hoffe, sie Dir sehr verbessert mit der Beschreibung der Eifel in einigen Monaten zuschicken zu können. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 5. Januar 1847.*

. . . Vermuthlich hast Du schon vor langer Zeit den Mulderschen Streit mit X. (siehe S. 19, 20, 106) gelesen. Der Letztere hat sich dabei die Hörner abgestossen. Er hat sicher nie davon geträumt, auf dem moralischen Felde des Ruhmes und der Ehre andere Gegner als solche zu finden, die Grobheiten und falsche Beschuldigungen schlechter Versuche mit derselben Münze bezahlen, in welcher Kunst er sicher eine Ueberlegenheit besitzt, und daher ist es gekommen, dass ihm die neue Streitweise, deren Mulder sich bedient, eine Niederlage bereitet hat. — Du weisst, dass er mit mir lange dieselbe, ja vielleicht eine sogar noch schlimmere Komödie als mit Mulder gespielt hat, wovon ich mich aber niemals sehr ergriffen gefühlt habe, denn ich bin stets davon überzeugt gewesen, dass die Wahrheit schliesslich doch zu Tage dringen wird, weshalb es mir als unnütz erschien, gegen ihn energisch aufzutreten. Nun hat es Mulder für uns Alle gethan. Es ist recht eigenthümlich, aus Briefen von allen Seiten, selbst von Personen, von denen ich dieses nicht erwartet hätte, zu sehen, welch allgemeinen Beifall die Muldersche Schrift gefunden hat.

Du weisst, dass sich unter den Sachen, durch welche X. das geringe Ansehen, das ich mir als Chemiker erworben habe, herabzusetzen ver-

*) Ein solcher ist in dem Besitz des Herausgebers.

sucht hat, sich meine Untersuchungen über die Milchsäure in thierischen Säften und meine Untersuchung der Galle befanden. Er erklärte, dass sich in einem lebenden Körper keine Milchsäure befinde, und um die Richtigkeit seiner Behauptung zu beweisen, stellte er die oberflächliche Untersuchung verfaulten Harnes an. Nun hat er selbst für sich in Anspruch genommen, dass er Milchsäure in allen thierischen Säften, ausser in dem Blute und in der Lymphe, entdeckt habe. Die Ehre dieser Entdeckung gedenke ich ihm nicht streitig zu machen. Mulder hat die Galle analysirt und dabei alle die von mir angegebenen Resultate erhalten, wodurch dargelegt ist, dass X.s und seiner Schüler Arbeiten unrichtig sind, und dass diese Herren keine Idee von frischer Galle gehabt haben, ganz wie es sich in meinem Jahresbericht angeführt findet. Diese gleichzeitig eingetroffenen Umstände, durch welche die Verleumder zu Schanden werden, haben mir eine grosse Befriedigung bereitet, zumal ich wirklich nicht glaubte, die Zeit zu erleben, wo man meinen nun bald 4 Jahre hindurch fortgesetzten Arbeiten mit der Galle Gerechtigkeit widerfahren lassen würde. . . .

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 29. Juni 1847.*

. . . Welch unermesslicher Schade ist es, dass Mulder gerade in seinen besten Jahren hinweggerafft wurde! Sein Hingang hat mich sehr betrübt. Solche Verluste sind schwer zu ersetzen, zumal in einer Zeit, wo es Brauch geworden ist, dass die meisten Chemiker darauf hin arbeiten, einen Namen zu erhalten, wobei die Wissenschaft das Mittel und nicht der Zweck ist. . . .

Mit diesem Brief endigt der Briefwechsel zwischen Mitscherlich und Berzelius. Im Jahre 1848 starb der Letztere.

Abhandlungen

von

Eilhard Mitscherlich.

1818—1865.

1.

Ueber die Krystallisation der Salze,

in denen das Metall der Basis mit zwei Proportionen Sauerstoff verbunden ist.

Abhandl. d. Königl. Akad. d. Wissensch., Berlin 1818—1819, S. 427—437; ausserdem veröffentlicht in Ann. Chim. 14, 1820, S. 172—190; im Auszug in Ann. Min. 9, 1824, S. 166—174.

Ein Verhältniss zwischen den Proportionen in den chemischen Verbindungen und der Krystallisation derselben liegt der atomistischen Ansicht der Chemiker und Physiker unserer Zeit so nahe, dass man in der That aus einer Uebereinstimmung beider die grösste Stütze für diese Ansicht gewinnen kann, und es lässt sich nicht leugnen, dass in allen den Fällen, in denen ich eine solche Uebereinstimmung beobachtet habe, durchaus der Grundsatz gelte, dass die Verbindungen, in denen die Anzahl der Atome gleich ist, auch ganz dieselbe Krystallisation haben. Aber ich möchte es nicht wagen, aus dieser Thatsache irgend etwas als günstig oder ungünstig für die atomistische oder dynamische Ansicht herauszuheben; doch so viel scheint mir gewiss zu sein, dass die Uebereinstimmung vieler Erscheinungen, die die Verbindungen, die nach gleichen Proportionen zusammengesetzt sind und gleiche Krystallisation haben in ihrem chemischen Verhalten zeigen, sich entweder gar nicht oder nur sehr gezwungen auf die Uebereinstimmung der Krystallisation, als den Grund derselben, zurückführen lässt; dass sie uns vielmehr auf einen viel tiefer verborgenen Grund hinzeigt, aus dem zugleich die Verbindung der Körper nach Voluminibus, und die übereinstimmende Krystallisation zu erklären ist. Ich habe mich daher bloss bei dieser Untersuchung an Berzelius' Entdeckung über die Proportionen gehalten, wodurch es ausgemacht ist, dass, wenn sich Körper chemisch verbinden, ein Volumen des einen Körpers sich mit einem, zwei oder mehreren Voluminibus des andern Körpers verbindet, und es gelang mir, das Gesetz, das ich bei den phosphorsauren und arseniksauren Salzen zuerst entdeckte, bei allen übrigen Verbindungen,

die ich untersucht habe, bestätigt zu finden, dass nämlich, wenn zwei verschiedene Substanzen sich mit gleichen Voluminibus einer dritten verbinden, die beiden Körper, die aus dieser Verbindung entstehen, in allen ihren Verbindungen mit andern Substanzen, Körper hervorbringen, die nach denselben Verhältnissen zusammengesetzt sind, und dass, wenn die mit ihnen verbundene Substanz dieselbe ist, die zwei aus dieser Verbindung entstandenen Körper dieselbe Form haben, und dass diese Formen so übereinstimmend sind, an Werth und Anzahl der Flächen und Winkel, dass es nicht möglich ist, irgend eine Verschiedenheit, selbst nicht einmal in den Charakteren, die ganz zufällig scheinen, aufzufinden. Der Phosphor verbindet sich mit fünf Voluminibus Sauerstoff, mit eben so vielen verbindet sich das Arsenik; die Arseniksäure und Phosphorsäure, die aus diesen Verbindungen entstehen, geben mit denselben Basen verbunden Salze, die nach denselben Proportionen zusammengesetzt sind und durchaus dieselbe Form haben. Ich habe dies allgemeine Resultat aus einer weitläufigen Arbeit über die arseniksauren und phosphorsauren Salze, über die Salze der Barytnerde, Strontianerde und des Bleioxyds, über die des Ammoniaks und Kalis, und über die Verbindungen, die die Kalkerde, Talkerde, das Kupferoxyd, Manganoxyd, Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Nickeloxyd mit den Säuren eingehen, bis jetzt ohne alle Einschränkung erhalten; die Untersuchung über die Verbindungen der acht Metalloxyde, die ich zuletzt genannt habe, mit der Schwefelsäure und Kohlensäure ist es, die ich der Akademie vorzulegen wage.

Das saure phosphorsaure und arseniksaure Kali sind so zusammengesetzt, dass sich der Sauerstoff im Kali zum Sauerstoff in der Säure wie 1 : 5 und zum Sauerstoff im Krystallisationswasser wie 1 : 2 verhält; vollkommen gleiche Volumina setzen also beide Salze zusammen: nur darin sind sie verschieden, dass die vier Volumina, die die Grundlage der Säure bilden, in dem einen Salze Arsenik sind, in dem andern Phosphor. Das basische arseniksaure und phosphorsaure Natron, das basische phosphorsaure und arseniksaure Ammoniak, das saure phosphorsaure und arseniksaure Ammoniak, der saure phosphorsaure und arseniksaure Baryt enthalten jedes Paar gleiche Volumina, und jedes Paar hat dieselbe Krystallisation. Nach diesem Resultat versuchte ich noch zwei Säuren, die mit derselben Basis verbunden dieselbe Krystallisation geben würden, zu finden; ich fand keine; ich glaubte nun eine solche Uebereinstimmung bei den Basen suchen zu müssen, es schien mir nothwendig, dass wenn zwei Säuren nach denselben Proportionen zusammengesetzt mit einer Basis verbunden zwei Verbindungen mit derselben Krystallisation hervorbringen, zwei Basen nach denselben Proportionen zusammengesetzt und mit derselben Säure verbunden, gleich-

falls zwei Salze hervorbringen müssen, die dieselbe Krystallisation haben. Die Verbindungen des Kalis und Ammoniaks mit den Säuren, deren Krystallisation übereinstimmt, war die erste Ausbeute; obgleich diese Erscheinung einige Hoffnung zu neuen Aufschlüssen über die räthselhafte Natur des Ammoniaks verspricht, so war mir das zweite Resultat, die Uebereinstimmung der Krystallisation der Salze, die die Baryterde, Strontianerde und das Bleioxyd mit denselben Säuren verbunden bildet, viel angenehmer, weil ich Haüys Ansicht, die meinen Beobachtungen widersprach, nicht allein durch genaue Messungen der natürlichen Verbindungen mit dem Reflexionsgoniometer, sondern auch durch eine grosse Reihe von Krystallisationen widerlegen kann; dann ist das chemische Verhalten der Verbindungen dieser drei Körper ganz dasselbe; ferner ist es ausgemacht, dass Baryum und Blei sich im Oxyde mit einem Volumen Sauerstoff, im Hyperoxyde mit zwei Voluminibus verbinden. Berzelius' Untersuchungen über die Oxydationsstufen des Eisens, Mangans und des Kobalts setzen es ausser Zweifel, dass im Oxyde das Metall mit zwei Proportionen Sauerstoff verbunden ist und im Hyperoxyde mit drei; viele chemische Eigenschaften dieser Oxyde machen dies ausserdem noch sehr wahrscheinlich, und die Untersuchungen der Krystallologen über das kohlensaure Eisen und kohlensaure Mangan bestätigten es noch mehr und zeigten die Hoffnung, dass auch die Talkerde, die Kalkerde und das Zinkoxyd mit ihnen eine Klasse ausmache.

Die krystallisirten Verbindungen der Kohlensäure mit der Kalkerde, dem Zinkoxyde, dem Eisenoxydul und dem Manganoxydul giebt uns nur die Natur zur Untersuchung. Haüy hat nach der Herausgabe seines Tableau comparative nichts über diese Salze bekannt gemacht, dort erklärt er ganz bestimmt, dass es ihm nicht erwiesen scheine, dass der kohlensaure Kalk und das kohlensaure Eisen dieselbe Krystallisation haben, obgleich er es nicht leugnet, dass das kohlensaure Salz, in dem das kohlensaure Eisen zuweilen so vorwaltet, dass es fast nur 1 pCt. kohlensauren Kalk enthält, durchaus bis auf die kleinsten Modifikationen der Form, die Krystallisation des kohlensauren Kalks habe; allein es scheint ihm wahrscheinlich, dass der kohlensaure Kalk sich in kohlensaures Eisen umgeändert habe, mit Beibehaltung der Form, wie das versteinerte Holz, und noch jetzt glaubt er es mathematisch beweisen zu können: dass Substanzen von verschiedener Natur nie dieselbe Form annehmen, das reguläre System ausgenommen. So bestimmt wie er sich über die Form des kohlensauren Eisens äussert, spricht er nicht über das kohlensaure Zink; wenn es durch Messung bewiesen ist, sagt er, dass das Rhomboëder des Galmeis mit dem des Kalkspaths übereinstimmt, dann gilt auch hier, was vom Austausch des Eisens und Kalks im kohlensauren Kalk gilt. Noch unbestimmter äussert er sich über

9*

die Krystallisation des kohlensauren Mangans. Weiss erklärt sich ebenso bestimmt als Haüy für die Uebereinstimmung der Krystallisation des kohlensauren Kalks und kohlensauren Eisens; aber er hat auch noch den blättrigen Bruch des kohlensauren Zinks untersucht, und findet, so genau es überhaupt die Krystallisation dieser Substanz zulässt, dass er dasselbe Rhomboëder giebt, wie der Kalkspath; ausserdem hat er noch das stumpfere Rhomboëder beobachtet; ferner hat er gefunden, dass das kohlensaure Mangan, der Manganspath, so genau es sich erkennen lässt, ebenfalls dieselbe Krystallisation habe, wie der kohlensaure Kalk. Ausser diesen fast ganz reinen kohlensauren Salzen, kommen in der Natur noch einige Verbindungen von verschiedenen, und wie es scheint, nicht in konstanten Verhältnissen miteinander verbundenen kohlensauren Salzen vor, die aber sämmtlich die Krystallisation des Kalkspaths haben, z. B. die kohlensaure Talkerde und Kalkerde, worin die kohlensaure Kalkerde bis auf die Hälfte herabsinkt, die kohlensaure Kalkerde und das kohlensaure Eisen, worin die Kalkerde fast ganz verschwindet, die kohlensaure Kalkerde und das kohlensaure Mangan. Bernhardi hatte gefunden, dass wenn man nur wenig schwefelsaures Eisen zu schwefelsaurem Zink mische, ein Salz krystallisire, das viel Zinkvitriol und wenig Eisenvitriol enthalte, dennoch aber die Krystallisation des Eisenvitriols annehme; ferner, dass wenn er mit schwefelsaurem Zink auch nur den achten oder sechszehnten Theil Kupfervitriol mische, ein Salz entstehe, das die Form des Kupfervitriols zeigt. Er und Hausmann, der seine Versuche wiederholte und bestätigte, und viel später nach ihnen Beudant, glaubten aus dieser Erscheinung schliessen zu müssen, dass eine Substanz eine so bedeutende Krystallisationskraft besitzen könne, dass sie, mit einer andern gemischt, wenn diese sie auch sehr an Masse übertrifft, dennoch ihr ihre Form mittheile und vorschreibe. Hieraus erklärten sie dann die Uebereinstimmung der Krystallisationen jener vier kohlensauren Verbindungen und die der Verbindungen der kohlensauren Salze; sie glaubten, dass in allen sich etwas kohlensaurer Kalk finde, der, wenn er auch nur 1 pCt. betrüge, dennoch dem Ganzen die Form geben könne. Wollaston fand eine Differenz in den Winkeln der Rhomboëder, doch ist diese so unbedeutend, dass Weiss sie aus krystallologischen Gründen verwirft und die Krystallisation dieser kohlensauren Salze als ganz dieselbe ansieht.

Weiss äussert sich nicht über den Grund, warum die Krystallisation dieser Salze übereinstimme; unstreitig, weil er die Ursachen, die Haüy und Bernhardi anführen, für unzureichend hält; und in der That, der Grund, den Haüy anführt, würde nicht einmal dann wahrscheinlich sein, wenn er nicht mehr unsern Erfahrungen über die chemischen Verwandtschaften widerspricht.

Verglich ich diese Beobachtungen mit dem, was ich früher über die Uebereinstimmung von Krystallformen und über den Grund derselben beobachtet hatte, so schien es mir sehr wahrscheinlich, dass jene vier Metalloxyde, mit derselben Säure verbunden, immer dieselbe Form zeigen würden, und ich habe es versucht, diese Wahrscheinlichkeit zur Gewissheit zu erheben; ich habe zugleich, theils auch schon vorher, fast alle Metalloxyde einer ähnlichen Untersuchung unterworfen, und ich erhielt das Resultat, dass nicht allein jene vier Oxyde, sondern auch noch die Bittererde, das Kupferoxyd, das Kobaltoxyd und Nickeloxyd, mit derselben Säure verbunden, dieselbe Krystallform hervorbringen. Ich beschränke mich hier nur auf die Verbindungen dieser Oxyde mit der Schwefelsäure. Die Natur dieser Salze lässt ein sehr gründliches Studium zu; sie erlaubt die mannigfaltigsten Kombinationen, ihre Krystallisationen sind vollständig und gut beschrieben, und das Verhältniss ihrer Bestandtheile ist genau untersucht und ausgemacht. Sie sind alle so zusammengesetzt, dass sich der Sauerstoff im Oxyde zum Sauerstoff in der Säure wie 1 : 3 verhält, also ganz nach denselben Verhältnissen, wie das neutrale schwefelsaure Kali, doch ist die Menge des Krystallisationswassers, womit sich diese Salze verbinden, verschieden, und danach geordnet, zerfallen sie in drei Klassen.

1. Klasse. Das schwefelsaure Mangan und schwefelsaure Kupfer; nach dem Mittel aus drei Versuchen über die Menge des Krystallisationswassers beider Salze verhält sich der Sauerstoff im Oxyde zum Sauerstoff im Wasser wie 1 : 5.

Die Krystallisation dieser beiden Substanzen ist von Haüy als die Krystallisation des schwefelsauren Kupfers beschrieben; es finden sich beim schwefelsauren Mangan ganz dieselbe Menge von Varietäten und ganz dieselbe Neigung der Flächen gegeneinander, wie beim schwefelsauren Kupfer; ihre Krystallisation gehört zum ein- und eingliedrigen System, nach Haüy ist die primitive Form ein irreguläres schiefwinkliches Parallelepiped; eine ähnliche Grundform hat nur noch der Axinit.

2. Klasse. Das schwefelsaure Eisenoxydul und schwefelsaure Kobaltoxyd. Drei Versuche über das schwefelsaure Eisen und ein Versuch über das schwefelsaure Kobalt gaben die Wassermengen beider Salze so an, dass sich der Sauerstoff im Oxyde zum Sauerstoff im Wasser wie 1 : 6 verhält.

Die Krystallisation beider Substanzen ist das Rhomboëder; die Uebereinstimmung dieser Rhomboëder an Anzahl, Werth und Neigung der Flächen ist ganz vollkommen, es ist von Haüy weitläufig als die Krystallisation des Eisenvitriols beschrieben worden.

3. Klasse. Das schwefelsaure Zinkoxyd, das schwefelsaure Nickeloxyd und die schwefelsaure Bittererde. Nach vielen übereinstimmenden Versuchen verhält sich der Sauerstoff in dem Oxyde dieser Salze zum Sauerstoff ihres Krystallisationswassers wie 1 : 7. Die Krystallisation dieser drei Salze ist ein Quadrat-Octaëder; sie ist von Haüy beschrieben als die Krystallisation des Bittersalzes, und später von Bernhardi als die Krystallisation des Bittersalzes und Zinkvitriols.

Dass eine Proportion Krystallisationswassers die Krystallisation verändere, bemerkt man bei der Untersuchung aller Klassen von Salzen, deren Basen gleiche Krystallisation, wenn sie mit derselben Säure verbunden sind, hervorbringen, z. B. beim salzsauren Baryt und beim salzsauren Strontian, beim sauren phosphorsauren Natrum und beim sauren arseniksauren Natrum, beim sauren phosphorsauren und sauren arseniksauren Ammoniak und beim sauren phosphorsauren und sauren arseniksauren Kali. Es machen daher die Krystallisation des kohlensauren Mangans, des kohlensauren Eisens und des kohlensauren Zinks es sehr wahrscheinlich, dass diese drei Klassen nur durch die verschiedene Menge des Krystallisationswassers entstanden sind, und dass die wasserfreien schwefelsauren Salze alle dieselbe Krystallisation zeigen würden. Was man ferner aus den früheren Beobachtungen über übereinstimmende Krystallisation schliessen musste, gilt auch hier; die Volumina Sauerstoff, mit denen sich das Metall der Basis verbindet, sind bei allen dieselben; Eisen, Mangan, Kobalt und wahrscheinlich auch Nickel verbinden sich in der salzfähigen Basis mit zwei Voluminibus Sauerstoff, als weitere Oxyde mit drei. Berzelius glaubt, dass eine solche Proportion auf eine Verbindung des Metalls mit einem Volumen deute; dies bestätigt sich auch hier, denn im Kupferoxydul, vielleicht auch im Nickeloxydul, verhält sich der Sauerstoff zu dem Sauerstoff, welcher sich mit einer gleichen Menge Metall verbindet, um damit das Oxyd zu bilden, wie 1 : 2.

Sind diese Gründe hinreichend, um die Uebereinstimmung der Krystallformen des wasserfreien, schwefelsauren Kupfers, Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels, Zinks und der wasserfreien schwefelsauren Bittererde wahrscheinlich zu machen, so dürfte man wohl im Voraus mit grosser Zuversicht über die Versuche, welche Bernhardi zuerst anstellte, und die Beudant viel später sehr erweitert der französischen Akademie vorlegte, entscheiden, und glücklicherweise ist die Natur der schwefelsauren Verbindungen von der Art, dass man einen strengen Beweis führen kann.

Zuerst zeigt Beudant, dass wenn er schwefelsaures Eisen mit schwefelsaurem Kupfer mische, er ein Salz erhalte, das ganz so krystallisire wie das Eisenvitriol; durch Versuche fand er, dass 9 pCt. Eisen-

vitriol die Grenze sei, um dem Salze noch die Form des Eisenvitriols zu geben; dann mischt er schwefelsaures Zink mit schwefelsaurem Eisen, das krystallisirte Salz hatte gleichfalls die Form des Eisenvitriols, nur dass hier 15 pCt. Eisenvitriol nöthig sind, und dass jenseits dieser Grenze Krystalle entstehen, die 10 pCt. Eisenvitriol enthalten und die Krystallisation des Zinkvitriols haben; ferner mischt er schwefelsaures Eisen, Zink und Kupfer; aus einer solchen Mischung erhielt er Krystalle, die 75 pCt. Zinkvitriol, 21 pCt. Kupfervitriol und 4 pCt. Eisenvitriol enthielten, und die die Form des Eisenvitriols hatten; ja er fand, dass bei einer solchen Mischung die Menge des Eisenvitriols bis auf 2 bis 3 pCt. heruntersinken könne, und dass dennoch das Salz die Form des Eisenvitriols zeige. Auf diese Versuche gründet er eine grosse Menge von Konjekturen, über mineralogische Klassifikation, über die Zusammensetzung der Mineralien und über die dominirenden Substanzen. Haüy, Vauquelin und Brochant, von der Akademie dazu beauftragt, haben die Thatsachen untersucht und bestätigt, und sie fällten das Urtheil, dem die Akademie beitrat: dass es chemische Verbindungen geben könne, worin ein Bestandtheil die Form vorschreibe, wenn er auch nur in sehr geringer Menge darin enthalten sei, und dass die andern Bestandtheile durchaus keinen Einfluss auf die Form ausübten. Wäre das Urtheil der französischen Akademie gegründet, so wäre uns für immer die Hoffnung entrissen, ein festes und mathematisches Verhältniss zwischen der Chemie und den Krystallisationen zu entdecken; doch ich hoffe durch zwei Reihen von Versuchen den Ausspruch der französischen Akademie vollständig widerlegen zu können, und durch sie zugleich wiederum einen Beweis für die Uebereinstimmung der Krystallisationen jener sieben schwefelsauren Salze zu erhalten.

1. Reihe. Ich habe Beudants Versuche wiederholt; sie bestätigten sich alle; ich habe sie noch auf andere Mischungen ausgedehnt und die Salze, die ich erhielt, genau analysirt. Vertheilte ich die Wassermenge, welche mir ein Tripelsalz von schwefelsaurem Eisen und schwefelsaurem Kupfer gab, auf das schwefelsaure Eisen und Kupfer, so erhielt ich einen grossen Ueberschuss, und zwar so gross, dass ich dem schwefelsauren Kupfer noch eine Proportion Wasser geben konnte; berechnete ich hingegen das Wasser, das ich von dem Salze, das aus schwefelsaurem Zink und schwefelsaurem Eisen bestand, erhalten hatte, auf das schwefelsaure Zink und schwefelsaure Eisen, so fand ich einen bedeutenden Verlust; rechnete ich aber auf das schwefelsaure Zink eine Proportion Wasser weniger, so war die Berechnung vollkommen richtig. Daraus folgt nun offenbar, dass die Salzgemische, die als Rhomboëder krystallisiren, weder das schwefelsaure Kupfer noch das schwefelsaure Zink so enthalten, wie es gewöhnlich vorkommt, jenes mit fünf, dieses mit sieben Pro-

portionen Wasser verbunden, sondern dass sie in einer ganz andern Verbindung, nämlich mit sechs Proportionen Wasser darin vorkommen. Hat das schwefelsaure Eisen, Kupfer und Zink mit denselben Proportionen Wasser verbunden, dieselbe Krystallisation, so müssen schwefelsaures Kupfer und schwefelsaures Zink, wenn sie dieselben Proportionen Wasser, wie der Eisenvitriol, aufgenommen haben, auch seine Krystallisation annehmen.

2. Reihe. Was bei der ersten Reihe noch ungewiss erscheinen konnte, kann ich durch diese vollständig beweisen; es schien mir nämlich leicht möglich, dass wenn ich jene schwefelsauren Salze, die fünf Proportionen Wasser enthalten, mit denen mischen würde, die sich mit sieben Proportionen verbinden, ich ein Salz erhalten würde, das sechs Proportionen Wasser enthielte, und dass diese Verbindung ohne eine Spur Eisenvitriol zu enthalten, die Krystallisation des Eisenvitriols haben müsse. Drei Tripelsalze, die man leicht darstellen kann, bezeugen die Richtigkeit der Spekulation. Das erste ist eine Verbindung des schwefelsauren Kupfers mit dem schwefelsauren Zink, es enthält von beiden fast gleiche Theile, sechs Proportionen Wasser und keine Spur von Eisen, und seine Krystallisation ist das Rhomboëder des Eisenvitriols; das zweite ist eine Verbindung des schwefelsauren Kupfers mit der schwefelsauren Talkerde; dies Salz ist so zusammengesetzt, dass die eine Hälfte der Schwefelsäure mit dem Kupferoxyde, die andere mit der Talkerde verbunden ist, es enthält keine Spur von Eisen und sechs Proportionen Krystallisationswasser; das dritte ist eine Verbindung des schwefelsauren Kupfers mit dem schwefelsauren Nickel, gerade wie das vorige zusammengesetzt, ohne Eisen mit sechs Proportionen Wasser krystallisirt es ebenfalls wie der Eisenvitriol. Auch das schwefelsaure Mangan habe ich mit jenen drei Salzen verbunden und Rhomboëder erhalten, aber in zu geringer Menge, um sie der chemischen Untersuchung unterwerfen zu können.

Ich habe es versucht, jene sieben schwefelsauren Salze mit andern schwefelsauren Salzen, in denen das Metall der Basis nicht mit zwei Voluminibus Sauerstoff verbunden ist, zu Tripelsalzen zu vereinigen; ich glaubte aus diesen Versuchen und andern, die ich bei andern Gelegenheiten angestellt hatte, schliessen zu müssen, dass, wenn die Salze dieselbe Krystallisation haben, sie miteinander in jedem Verhältnisse vereinigt vorkommen können, wie die kohlensauren Salze dieser Klasse in der Natur, und die schwefelsauren in der Kunst, dass aber, wenn sich zwei Salze von verschiedener Krystallisation zu einem Tripelsalze vereinigen, das Verhältniss der beiden Salze in der Verbindung ein konstantes sein müsse, und ich hoffte, dass wenn es mir gelingen würde, solche Tripelsalze zu bilden, ich dann alle sieben schwefelsauren Salze

unter derselben Form erhalten würde; alle andere Versuche misslangen, nur mit dem schwefelsauren Ammoniak und dem schwefelsauren Kali erhielt ich solche Verbindungen, und zwar ganz wie ich sie vermuthet hatte; alle sieben schwefelsauren Salze bilden mit dem schwefelsauren Ammoniak sieben Tripelsalze, fünf derselben vereinigen sich mit dem schwefelsauren Kali, mit dem schwefelsauren Eisen nämlich und dem schwefelsauren Mangan konnte ich diese Verbindungen nicht hervorbringen. Diese zwölf Tripelsalze sind nach denselben Proportionen zusammengesetzt, nur enthalten die Tripelsalze, die die schwefelsauren Salze mit dem schwefelsauren Kali bilden, eine Proportion Wasser mehr, als die, in denen das schwefelsaure Ammoniak mit ihnen verbunden ist. Alle diese zwölf Salze haben dieselbe Krystallisation; es müssen nämlich die Tripelsalze, die das schwefelsaure Ammoniak bildet, eine Proportion Wasser mehr enthalten als die, die das schwefelsaure Kali bildet, um mit ihnen gleiche Krystallformen zu zeigen; ich habe nämlich gefunden, dass ein Salz, welches das Kali mit einer Säure bildet, ganz dieselbe Krystallisation habe, wie das Salz, das das Ammoniak mit derselben Säure und zwei Proportionen Wasser verbunden, bildet; das schwefelsaure Kali und schwefelsaure Ammoniak ist der beste Beweis für diese Uebereinstimmung; ihre Krystallisation ist von Bernhardi als die des schwefelsauren Ammoniaks beschrieben.

Ich wage es nicht zu bestimmen, ob nur jene sieben Metalloxyde und die Kalkerde, die ich auf die Auktorität des kohlensauren Kalks mit in diese Klasse aufnehme, zusammen gehören; es bildet das schwefelsaure Kadmium mit dem schwefelsauren Kali ein Salz, das vollkommen dieselbe Form hat, wie die Tripelsalze dieser Klasse, das schwefelsaure Kadmium selbst liess keine direkten Vergleichungen zu.

Ist die Krystallisation der Salze, in denen das Metall der Basis mit gleichen Voluminibus Sauerstoff verbunden ist, dieselbe, so würde es interessant sein, durch irgend eine direkte Beobachtung das, was die Theorie als ausgemacht ansehen muss, ob nämlich die Metalloxyde selbst auch nicht dieselbe Krystallisation haben, zu beweisen; kein Oxyd dieser Klasse habe ich krystallisirt erhalten, doch bin ich im Stande, diese Aufgabe durch einen Versuch über die Salze zu lösen, in denen das Metall der Basis oder der Säure mit drei Proportionen Sauerstoff verbunden ist; der Magneteisenstein und Automolith machen es wahrscheinlich, dass das Eisenoxyd und die Thonerde dieselbe Krystallisation in ihren Verbindungen zeigen; denn wir haben gesehen, dass das Zinkoxyd und Eisenoxydul dieselbe Krystallisation hervorbringen; es muss daher auch der andere Bestandtheil dieser beiden Verbindungen das Eisenoxyd (das rothe) und die Thonerde dieselbe Krystallisation in ihren Verbindungen zeigen. Mischt man vier Theile schwefelsaures Eisenoxyd

(rothes) mit einem Theil schwefelsauren Kali, so erhält man ein Salz, das in schönen und grossen Oktaëdern krystallisirt, und ganz wie der Alaun zusammengesetzt ist, nur dass es statt der Alaunerde Eisenoxyd (rothes) enthält. Eisenoxyd (rothes) und Alaunerde geben mit denselben Substanzen verbunden, Körper mit derselben Krystallisation; beide kommen in der Natur vor; jenes als Eisenglanz, diese als Korund, und ihre Krystallisation nähert sich so sehr, dass ihre Uebereinstimmung kaum zu bezweifeln ist.

Weder in das Einzelne der chemischen noch der krystallologischen Untersuchungen wage ich mich jetzt einzulassen, es mögen diese Versuche einiges Licht über die Zusammensetzung der kohlensauren Salze, des Granats, des Glimmers und anderer Fossilien geben; doch habe ich bei dem langsamen Gange dieser Untersuchungen so viele Erscheinungen gesehen und so manche schöne Hoffnung, sie zu erklären, dass ich mich jetzt nicht weiter ausdehnen will, um nicht unbedachtsam unreife Konjekturen für Gesetze zu geben; nur das kann ich nicht verschweigen, dass ich mich mit der Hoffnung schmeichle, dass das Studium der Krystallisationen ebenso sicher und bestimmt als die chemische Analyse das Verhältniss der Bestandtheile der Körper angeben wird.

Ueber diese Arbeit schreibt*)

A. v. Humboldt an Mitscherlich. *Paris, 6. Mai 1822.*

... Ihre Versuche über die Krystallformen werden (ich zweifle nicht daran) eine neue Epoche in der Oryktognosie bezeichnen. Ihre schöne Arbeit über die sulfates liess schon das Unzulängliche der rein Haüyschen Ansicht fühlen und, was Sie neuerlichst einem Freunde, Herrn Gay-Lussac, über die arseniates geschickt (ich habe nur einzelne Blätter des Manuskripts lesen können), greift ganz die Fundamente der alten Lehre an. Nun kann man sich nicht mehr mit Unreinheit der Analyse oder sogenannten mechanischen zufälligen Einmengungen zwischen den Krystallblättern durchhelfen. Die Frage ist auf sehr einfache Termen von Ihnen zurückgeführt, und Ihre neuen Ansichten scheinen mir (dem Laien) ein schönes unermessliches Feld zu eröffnen. Ich sage meinem Vaterlande Glück, durch Sie endlich einen so praktisch gründlichen und geistvollen Chemiker erhalten zu haben. Lange sah es wirklich aus, als müsse man da, wo Klaproth geglänzt, die Chemie von Neuem importiren! Darf ich Sie bitten, dem vortrefflichen Herrn Rose, dessen Vater mich mit seiner Freundschaft beehrt, meine innige Hochachtung zu bezeigen.

*) Durch kleineren Druck sind die Anmerkungen und die Zusätze zu den Abhandlungen gekennzeichnet.

2.

Ueber das Verhältniss

zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform arseniksaurer und phosphorsaurer Salze.

(Uebersetzt aus dem Schwedischen.)

Om Förhållandet emellan Chemiska Sammansättningen och Krystallformen hos Arseniksyrade och Phosphorsyrade Salter. Stockholm, Akad. Handl. 1821, S. 4—79; ausserdem veröffentlicht in Ann. Chim. 19, 1821, S. 350—419; Oken, Isis (Auszug) 1821, S. 65—76, Quart. J. of Sc. 14, 1823, S. 198—206 u. 415—418; ein Auszug in B. J. 1822, S. 67, u. 1823, S. 41, u. 1826, S. 180.

Das helle Licht, welches die Lehre von den chemischen Proportionen über die Chemie verbreitet hat, und die mechanischen Ansichten, durch welche die Atomentheorie uns die Ursache dieser bestimmten Verhältnisse begreiflich macht, ich meine den Versuch, den man gemacht hat, sich die Körper als aus Atomen zusammengesetzt vorzustellen, deren Anzahl sich durch die bestimmten Proportionen der Verbindungen zu erkennen giebt, veranlasste mich, Versuche zur Prüfung der Hypothese anzustellen, dass verschiedene Elemente, mit einer gleichen Anzahl Atome von einem oder mehreren anderen gemeinsamen Elementen vereinigt, z. B. brennbare Körper mit Sauerstoff und einer Säure, gleich krystallisiren und dass die Gleichheit in der Krystallform ganz und gar von der Anzahl der Atome und nicht von der Verschiedenheit der Elemente (in dem angeführten Beispiele der brennbaren Körper) bestimmt wird. Der Zufall liess mich meine ersten Versuche mit einer Reihe von Verbindungen anstellen, wo dieses bei einer grossen Anzahl so vollständig eintraf, dass ich nahe daran war, diese Hypothese als völlig richtig anzusehen. Diese Versuche wurden mit verschiedenen einfach- und doppelschwefelsauren Salzen, mit Kali, Ammoniak, Bittererde, Eisen- und Manganoxydul, Zink-, Kupfer-, Kobalt- und Nickeloxyd angestellt, als ich sie aber nachher auch auf Verbindungen dieser Basen mit anderen Säuren, die in atomistischer Hinsicht eine derjenigen der Schwefelsäure gleichartige Zusammensetzung haben, oder auf schwefelsaure Salze mit anderen gleichartig zusammengesetzten Basen ausdehnte, fand ich, dass diese Gleichheit in der Krystallform nicht unbedingt vorhanden war. Hierdurch wurde ich wieder auf eine Zusammenstellung der Verbindungen in Gruppen hingeführt, deren Zusammensetzung nach den Ansichten der Atomentheorie gleichartig zu sein schien, um dadurch die

Gleichheit oder Verschiedenheit zu ermitteln, die sich in ihrer Krystallform finden könnte. Aus diesen, wie ich sie nennen möchte, sondirenden Versuchen, die ich darüber anstellte, schien allgemein hervorzugehen, dass gewisse Elemente die Eigenschaft besitzen, in Verbindung mit einer gleichen Anzahl Atome von einem oder mehreren gemeinsamen Elementen einander gleiche Krystallformen hervorzubringen, und dass die Elemente in dieser Hinsicht in gewisse Gruppen eingetheilt werden können. Der Bequemlichkeit wegen habe ich die Elemente, die derselben Gruppe angehören, um einen mehr bestimmten technischen Ausdruck als gleichartig zu erhalten, als isomorphe bezeichnet. Es ist mir gleichwohl noch nicht möglich gewesen zu untersuchen, wie viele solche isomorphe Gruppen es giebt, und alle Elemente zu bestimmen, die der einen oder der anderen dieser Gruppen angehören, was vielleicht mehr ist, als ein einzelner Mensch ausführen kann; da ich aber zu finden geglaubt habe, dass sich hier der Forschung ein neues Feld öffnet, und da der Schlüssel zur Klarlegung einer für die Theorie der Chemie ganz wichtigen Frage, die auf den künftigen Stand der Mineralogie einen ziemlich wesentlichen Einfluss ausüben wird, gewissermaassen gegeben ist, so habe ich geglaubt, diese Idee zur allgemeinen Prüfung und weiteren Entwickelung darlegen zu müssen, um so mehr, als meiner Ansicht nach meine Versuche schon so viel ergeben, dass die Idee nicht als ganz unrichtig betrachtet oder ganz verworfen werden kann.

Ich habe meine Versuche mit den erwähnten schwefelsauren Salzen und das Ergebniss, welches sie zu liefern schienen, in den Abhandlungen der Akademie zu Berlin für die Jahre 1818 und 1819 und in den Annales de Chimie et de Physique, Juillet 1820, veröffentlicht.

Nachdem es Abbé Haüy, dem wir unsere hauptsächlichsten Kenntnisse in der Krystallographie zu verdanken haben, in seinen ersten Arbeiten in diesem von ihm so gut wie neu geschaffenen Zweige der Wissenschaft geglückt war, durch die Verschiedenheit in der Krystallform zu unterscheiden, was die Mineralogen vor ihm vermischt hatten, und durch die Gleichheit in der Krystallform die Chemie so gut wie zu nöthigen, die Gleichheit in der Zusammensetzung bei Stoffen anzuerkennen, die von den Mineralogen früher geschieden worden waren, stellte er den Grundsatz auf, „dass dieselbe Krystallform, sofern sie nicht eine der bekannten 6 regelmässigen Formen bildet, dieselben Grundstoffe, in demselben Verhältniss vereinigt, voraussetzt“. Die Anzahl der Fälle, wo dieser Grundsatz von der Chemie unverkennbar bekräftigt wurde, überwog im Anfange die Zahl derjenigen, wo ihm die chemische Analyse widersprach, in dem Grade, dass Haüy sich veranlasst fühlte, diesen Widerspruch mehr als eine Folge des noch wenig vollkommenen Zustandes der Mineralanalyse zu betrachten, als in ihm einen Grund zu sehen, Aus-

nahmen von der Regel zu vermuthen, weshalb er die Krystallform als das hauptsächlichste Kennzeichen einer jeden im Mineralreich vorkommenden chemischen Verbindung, d. h. einer jeden bestimmten mineralogischen Species annahm. Die Richtigkeit dieses Grundsatzes ist nachher durch ziemlich zahlreiche neue Versuche bekräftigt worden, so dass sowohl Haüy, wie Andere, der von ihm gestifteten Schule angehörende Mineralogen ihn nicht nur als einen bewiesenen, sondern, ich möchte beinahe sagen, als einen unbestreitbaren Satz ansehen. Es möge mir gestattet sein, hier mit Uebergehung dessen, was meine zu rein theoretischem Zwecke angestellten Versuche darthun, auf die Arbeiten zu verweisen, welche die Herren Rose*) und v. Bonsdorff**) der Königlichen Akademie der Wissenschaften über die in der Form der Pyroxene und der Amphibole krystallisirenden Mineralien vorgelegt haben, um zu zeigen, dass der von Haüy aufgestellte Satz keine allgemeine Geltung hat. Es ist klar, dass Ergebnisse, die gegen die Maximen einer ganzen Schule, und dazu einer so anerkannt verdienstvollen wie Haüys Schule, streiten, nicht ohne Widersprüche und Versuche zu ihrer Widerlegung dargelegt werden können. Auch sind mir solche Einwürfe gemacht worden;***) die Beispiele aber, die man dabei angeführt hat, sind im Allgemeinen Verbindungen derselben Elemente in verschiedenen Proportionen gewesen, welchen letzteren der Mineraloge weniger Aufmerksamkeit als der Chemiker schenkt, die aber in der vorliegenden Frage einen ganz wesentlichen Einfluss auf die Verschiedenheit in der Krystallform haben. Ich habe, anstatt Zeit auf die Beantwortung von Einwürfen zu verwenden, die im Anfange der Entwickelung einer neuen Idee oft von solcher Beschaffenheit sein können, dass ihre Beantwortung oder richtige Erörterung erst nach einer vollkommenen Entwickelung des Gegenstandes und der Kenntniss neuer Thatsachen möglich ist, geglaubt, meine Untersuchungen fortsetzen und die Richtigkeit der von mir aufgestellten Idee sorgfältig durch eigene Versuche prüfen zu müssen, unbekümmert darum, ob ihr im Anfange die Aufmerksamkeit zutheil wird, die sie meiner Ueberzeugung nach später sicher wecken wird. Und ich werde mir keine Vorwürfe machen, wenn es sich später zeigen sollte, dass mein Gedanke allgemeiner war, als es die Erfahrung nachher bestätigt, indem es bei einer solchen vorläufigen Untersuchung unbedingt nothwendig ist, die Idee in ihrer grössten Allgemeinheit aufzufassen, um eine vollständige Kenntniss von den Grenzen zu erhalten, innerhalb deren sie anwendbar und richtig ist.

*) Kongl. Vetenskaps-Academ. Handl. år 1820, S. 319.

**) Siehe weiter hinten.

***) Annales de Chimie et de Physique. Août 1820.

Es ist durch die Versuche des Herrn Professors Berzelius dargethan, dass die Säuren des Arseniks und des Phosphors, ich meine die Säure als solche mit dem alten Sauerstoff derselben, eine gleichartige und von derjenigen der Säuren anderer säurebildenden Radicale abweichende Zusammensetzung zeigen und bei ihrer Verbindung mit Basen demselben Gesetze folgen, das aber von demjenigen verschieden ist, das bei der Verbindung aller anderen bisher untersuchten oxydirten Körper allgemein zu gelten scheint.*) Diese Säuren schienen mir auf Grund der Gleichheit ihrer Zusammensetzung für die Prüfung meines hier oben angeführten Gedankens besonders geeignet zu sein, und die Versuche, die ich mit ihnen angestellt habe, sprechen für ihre Richtigkeit und bilden den Gegenstand für die Abhandlung, die ich nun der Königlichen Akademie der Wissenschaften unterbreite.

Ich habe diese Abhandlung in mehrere Abtheilungen getheilt, von denen die erste für die Beurtheilung des Ergebnisses erforderliche krystallographische Bemerkungen enthält und die anderen die eigentliche Untersuchung der Salze behandeln. Die chemischen Versuche habe ich zum grossen Theile im Laboratorium des Herrn Professors Berzelius ausgeführt, wodurch ich in der Lage gewesen bin, alle die schärferen analytischen Methoden kennen zu lernen und anzuwenden, welche die chemische Analyse gegenwärtig darbietet. In krystallographischer Hinsicht bin ich im Wesentlichen Haüy gefolgt, dessen Theorie von der Bildung sekundärer Flächen in einer befriedigenden Weise mit allen neuen Untersuchungen übereinstimmt, und zur Bezeichnung der Krystallflächen habe ich mich seiner Methode bedient. Dagegen habe ich seine Berechnungsweise nicht angewendet, da ich glaubte, mittelst meiner Methode leichter zum Ziele zu kommen. Diese Methode habe ich in einer eigenen Abtheilung zu entwickeln gesucht. Aus der Symmetrie der Flächen und aus deren Durchgängen, wo solche sich finden, habe ich die Grundform zu bestimmen gesucht. Nachher habe ich die Lage der Flächen studirt und mit dem Reflektionsgoniometer die Winkel der Grundform und die Flächen gemessen, die nicht durch die Lage der letzteren bestimmt waren, worauf der Winkel der übrigen Flächen bestimmt wurde. Ich habe die Krystalle nach denselben Regeln gezeichnet, welche die Architekten bei der Zeichnung ihrer geometrischen Aufrisse und Pläne befolgen. Die Winkel in den Zeichnungen sind also den wirklichen Winkeln gleich.

Hier folgt eine neue Methode der Bestimmung der Krystallformen. Diese bringt ausserdem Mitscherlich in einer besonderen Abhandlung (Annales des Mines 9, 1824: Sur la méthode de calculer les angles des cristaux et le rapport

*) Berzelii Lärbok i Kemien, 3. Theil, S. 31.

de position de leurs faces). Sie beruht darauf, dass die sphärische Trigonometrie angewendet wird, während früher von Haüy u. s. w. die ebene Trigonometrie zur Verwendung kam. Mitscherlich selbst sagt in dem französischen Werke wie folgt: „Haüy und seine Schüler benutzen nur die ebene Trigonometrie; sie ist indessen nur anwendbar, wenn die Dimensionen oder die Axen der Grundformen in einfachen Beziehungen zu einander stehen, was in der That in der Klasse der Grundformen, welche Haüy »formes limites« nennt, der Fall ist. Bei allen anderen Grundformen, die man durch genaue Instrumente festgestellt hat, findet sich dieses einfache Verhältniss nicht. Die Messungen von Malus, Wollaston, Biot, Philipps haben bewiesen, dass die Annahme eines einfachen Verhältnisses der Dimensionen, auf welches allein die Methode von Haüy anwendbar, mit grossen Umständen und Schwierigkeiten verknüpft ist und auch nicht auf den Thatsachen begründet ist."

Der Herausgeber ist der Ansicht, dass das Einzelne dieser Methode ein allgemeineres Interesse nicht mehr bietet, und unterlässt es deshalb, eine ausführliche Drucklegung der diesbezüglichen Abhandlung zu veranlassen.

Untersuchung der phosphorsauren und arseniksauren Salze.

Bei der Untersuchung der Säuren des Phosphors fand Professor Berzelius eine Ausnahme von der allgemeinen Regel, die er bis dahin bei der Verbindung der Körper mit Sauerstoff beobachtet hatte, nämlich, dass die Menge Sauerstoff, welche der Phosphor aufnimmt, um Säuren zu bilden, sich wie 3 zu 5 verhält. Er hat dieses Verhältniss nicht nur durch die Bestimmung der Zusammensetzung der beiden Säuren, sondern auch durch Analysen einer grossen Anzahl phosphorsaurer Salze bewiesen. Dulong erhielt zu derselben Zeit, ohne dass er Berzelius' Arbeit kannte, ein gleiches Ergebniss. Dasselbe Verhältniss fand Berzelius durch eine lange Reihe von Versuchen auch bei der arsenigen Säure und der Arseniksäure.*)

*) Es möge mir gestattet sein, hier einige eigene Versuche hinzuzufügen. In einer über einer Lampe gut geblasenen Schale mit breitem Rande, die, um nichts durch Spritzen zu verlieren, mit einem Trichter so lange bedeckt war, wie sich einige Gasarten entwickelten, oxydirte ich arsenige Säure und Arsenik mit Salzsäure, wozu ich Salpetersäure in kleinen Portionen setzte. Die Operation wurde auf einer kleinen Sandkapelle ausgeführt, die ich gelinde mit einer Spirituslampe erwärmte. Die Schale mit der Arseniksäure wurde sodann etwas stärker erhitzt, um die ganze Menge der Salzsäure auszutreiben, und nachher gewogen. Hierauf wurde sie von Neuem in einem Platinatiegel erhitzt und dann wieder gewogen, hatte aber nicht an Gewicht verloren, denn um die Salzsäure und das Wasser auszutreiben, war keine hohe Temperatur erforderlich, und ich vermied es sorgfältig, ihr den Grad von Hitze zu geben, bei welchem die Arseniksäure zersetzt werden konnte.

100 Theile arsenige Säure nahmen

beim ersten Versuche	16,94
beim zweiten Versuche . . .	15,92
im Mittel	16,43 Theile Sauerstoff auf, und

Die Anzahl der Proportionen Sauerstoff, welche beide Säuren enthalten, bestimmt wohl jetzt schon das Verhältniss, in welchem dieselben sich mit den Basen verbinden, man wird aber weiter hinten die grösste Gleichheit auch in jeder anderen Hinsicht entdecken, und es giebt in Wahrheit für jedes arseniksaure Salz ein entsprechendes unter den phosphorsauren. Beide besitzen gleiche Proportionen Krystallwasser und beinahe gleiche Löslichkeit in Wasser und Säuren, mit einem Worte: sie sind in keiner anderen Hinsicht als darin verschieden, dass das Radikal in dem einen Salze Arsenik, in dem anderen Phosphor ist.

Wird Phosphorsäure oder Arseniksäure so lange zu kohlensaurem Natron zugesetzt, bis die Lösung Lackmuspapier nicht mehr verändert, so kann man kein krystallisirtes Salz erhalten; wird ein Ueberschuss von Natron zugesetzt, so erhält man grosse, schöne Krystalle, in denen die Säure in der Basis sich zum Sauerstoff in der Säure wie 2 : 5 verhält. Die Verbindung der Arseniksäure und der Phosphorsäure mit Kali krystallisirt nicht allein, sondern nur als Doppelsalz mit arseniksaurem oder phosphorsaurem Natron. Auch dieses fordert einen Ueberschuss von Basis.

Arseniksaures oder phosphorsaures Ammoniak krystallisirt auch nur mit einem Ueberschuss von Basis, in gleicher Weise wie die Doppelsalze, die von ihm mit arseniksaurem und phosphorsaurem Natron gebildet werden. Die Salze, die diesen Sättigungsgrad besitzen, werden von **Berzelius** neutrale arseniksaure oder phosphorsaure Salze benannt, und ich habe in dieser Abhandlung ebenfalls diese Benennung angewendet.

Wird Chlorbarium mit phosphorsaurem oder arseniksaurem Natron oder mit einem der vorgenannten Salze mit der Vorsicht gefällt, dass man die Lösung nur allmählich zusetzt, so reagirt die überstehende Flüssigkeit völlig neutral und wird nicht durch Ammoniak getrübt.

100 Theile Arsenik nahmen

beim ersten Versuche	53,5
beim zweiten Versuche . . .	53,0
beim dritten Versuche . . .	54,75
im Mittel	53,75 Theile Sauerstoff auf,

folglich nehmen 100 Theile Arsenik 32,05 Sauerstoff, um arsenige Säure, und 53,75 Theile Sauerstoff auf, um Arseniksäure zu bilden.

$$32{,}05 : 53{,}75 = 1 : 1{,}677.$$

Dieses Verhältniss ist so nahe 1 : 1,666, dass man deutlich sieht, dass die Menge des Sauerstoffes wie 3 zu 5 ist. Ich weise im Uebrigen nicht weiter auf diese meine eigenen Bestimmungen hin, da wir die genaueren Angaben haben, die Professor **Berzelius** geliefert hat.

Analysirt man die niedergeschlagenen Barytsalze, so findet man, dass sie einen gleichen Sättigungsgrad wie die vorher angeführten Salze haben. Dieses ist auch mit dem Blei der Fall.*)

Wenn man zu den voraus angeführten alkalischen Salzen noch einmal so viel Säure hinzusetzt, wie sie enthalten, so erhält man saures phosphorsaures Kali, Natron und Ammoniak, deren Lösungen sauer reagiren und worin der Sauerstoff der Basis sich zum Sauerstoff in der Säure wie 1 : 5 verhält. Wird eine Lösung von diesen Salzen zu Chlorbarium hinzugesetzt, so entsteht kein Niederschlag, denn der arseniksaure und phosphorsaure Baryt ist bei diesem Sättigungsgrade löslich in Wasser. Man erhält beide Barytsalze krystallisirt, wenn man die neutralen Verbindungen in Arseniksäure oder Phosphorsäure auflöst.**)

Werden Salze von Kalkerde, Zinkoxyd, Kupfer- oder Silberoxyd und von mehreren anderen Basen mit einem neutralen phosphorsauren oder arseniksauren Salz gefällt, so reagirt die Flüssigkeit ziemlich stark sauer, und man ist genöthigt, viel Ammoniak zuzusetzen, um sie zu sättigen. In den niedergeschlagenen Salzen verhält der Sauerstoff der Basis sich zu demjenigen der Säure wie 3 : 5.

*) Der neutrale arseniksaure Baryt besteht, nach der Untersuchung von Berzelius, aus

Baryt	57,06
Arseniksäure	42,94;

der neutrale phosphorsaure Baryt aus

Baryt	68,02
Phosphorsäure	31,98;

das neutrale arseniksaure Blei aus

Bleioxyd	65,86
Arseniksäure.	34,14;

das neutrale phosphorsaure Blei aus

Bleioxyd	75,842
Phosphorsäure	24,158.

Siehe die Abhandlung in Fysik etc. B. V, S. 402 und 761.

**) Der phosphorsaure Baryt nimmt, um in das saure Salz überzugehen, noch einmal so viel Säure auf. Siehe die Abhandlung in Fysik etc. B. V, S. 702.

Ich habe den sauren arseniksauren Baryt untersucht: 1,014 g wasserfreie Krystalle wurden in Wasser aufgelöst und mit Schwefelsäure niedergeschlagen. Ich erhielt 0,620 schwefelsauren Baryt; diese enthalten 0,4069 Baryterde, folglich besteht saurer arseniksaurer Baryt aus

Baryterde	40,13
Arseniksäure.	59,67.

Der saure arseniksaure Baryt, in welchem der Sauerstoff der Basis sich zu demjenigen der Säure wie 1 : 5 verhält, besteht nach Berzelius' Atomgewichten aus 39,91 Baryterde und 60,09 Arseniksäure.

Löst man neutrale phosphorsaure und arseniksaure Salze, z. B. die Natronsalze, auf, so reagiren sie alkalisch. Ich versetzte eine Lösung dieser Salze so lange mit Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit neutral wurde, es war mir aber gleichwohl nicht möglich, diesen Punkt genau zu treffen, denn wenn das Lackmuspapier sich röthet, wird das Curkuma- und Rhabarberpapier noch braun gefärbt. Nachher gab ich viel Salzsäure hinzu, schlug die Lösung mit Chlorbarium nieder und berechnete aus dem schwefelsauren Baryt die Schwefelsäure, die zur Sättigung erforderlich gewesen war. Bei der Wiederholung des Versuches wich das Ergebniss etwas von dem soeben angeführten ab; so viel ging daraus aber unverkennbar hervor, dass die zugesetzte Säure ein Drittel der Basis sättigte. Setzt man zu neutralen arseniksauren oder phosphorsauren Salzen so viel Arseniksäure oder Phosphorsäure hinzu, dass sie wie neutrale Salze auf die Pigmente reagiren, und fällt man sodann damit Chlorbarium, so erhält man einen Niederschlag, der ein neutrales Barytsalz ist, die Flüssigkeit aber reagirt stark sauer, und ein Zusatz von Ammoniak giebt einen bedeutenden Niederschlag, denn es hatte sich hier ein saures Barytsalz gebildet.

Folglich besitzen diese Salze, wenn sie aufgelöst und wenn sie krystallisirt sind, einen verschiedenen Sättigungsgrad. Das phosphorsaure und das arseniksaure Natron lässt, wenn es sich aus einer Flüssigkeit auskrystallisirt, die schon eine basische Reaktion zeigt, einen Theil der Säure übrig. Das Kalisalz dagegen lässt einen Theil der Basis übrig und krystallisirt als ein saures Salz. Feuchtet man Lackmuspapier mit der Lösung dieses sauren Salzes und lässt man es nachher trocknen, so nimmt es wieder seine Farbe an, denn das Salz nimmt bei seiner Krystallisation die Säure wieder auf, welche das Lackmuspapier röthete.

Es ist im Allgemeinen ziemlich leicht, den Sättigungsgrad eines phosphorsauren oder arseniksauren Salzes zu bestimmen. Die neutralen Salze fällt das Chlorbarium, und die Flüssigkeit zeigt neutrale Reaktion und enthält keinen Baryt aufgelöst. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass der neutrale phosphorsaure oder arseniksaure Baryt etwas, wenn auch nur ganz unbedeutend löslich in Wasser ist, und dass man durch vorsichtiges Niederschlagen ein basisches Barytsalz erhalten kann. Gleichwohl ist die Menge des aufgelösten Barytsalzes eine ziemlich geringe. Die sauren arseniksauren und phosphorsauren Salze fällen das Chlorbarium nicht, der geringste Zusatz von Ammoniak aber bewirkt eine Fällung. Wenn diese Salze mehr Säure als das saure Barytsalz enthielten, so würde das zugesetzte Ammoniak keine Fällung bewirken; enthielte es mehr Basis, so würde es das Chlorbarium niederschlagen. Auch hierbei muss man die Löslichkeit des neutralen phosphorsauren oder arseniksauren Baryts berücksichtigen. Eine andere leichte Methode

ist die, die feuerbeständigen Salze mit kohlensaurem Kali oder Natron zu glühen. Dadurch wird so viel Kohlensäure ausgetrieben, dass sich ein basisches Salz bildet, in welchem der Sauerstoff in der Basis sich zum Sauerstoff in der Säure wie 3 : 5 verhält. Aus der ausgetriebenen Kohlensäure berechnet man die Menge der Arseniksäure oder der Phosphorsäure. Eine völlig genaue Analyse der arseniksauren und phosphorsauren Salze hat gleichwohl ihre grossen Schwierigkeiten. Ich werde in dem Folgenden die Methoden anführen, die ich angewendet habe; aber von keiner von ihnen kann man sagen, dass mit ihr die Genauigkeit nur annäherungsweise erreicht worden ist, mit welcher Professor Berzelius den Gehalt der Phosphorsäure und der Arseniksäure an Sauerstoff bestimmt hat und wonach die Zusammensetzung der Salze sich nachher aus weniger genauen analytischen Daten mit aller Sicherheit berechnen lässt.

Saures arseniksaures und phosphorsaures Kali.

Das saure arseniksaure Kali kommt im Handel in grossen Krystallen vor; es wird in Sachsen durch Zusammenschmelzen von 1 Theil Salpeter und 1 Theil arseniger Säure bereitet. Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgelöst, worauf man das Salz aus der Lösung krystallisiren lässt. Beide Salze werden am reinsten erhalten, wenn man reine Arseniksäure oder Phosphorsäure so lange mit kohlensaurem Kali versetzt, bis ein mit der Lösung geröthetes Lackmuspapier wieder blau wird. Man reinigt nachher diese Salze durch Wiederauflösen und Umkrystallisiren. Krystalle von diesen Salzen wurden in einem gewogenen Kolben erhitzt, sodann der Verlust bestimmt und das Salz nachher geglüht. Es verlor durch dieses Glühen nichts an Gewicht, denn die sauren Salze geben beim Glühen keine Säure ab.

5,230 g geschmolzenes saures arseniksaures Kali wurden mit essigsaurem Blei niedergeschlagen und gaben 10,841 g geschmolzenes arseniksaures Blei. Nachdem das überschüssige Blei mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt worden war, wurde die übrige Lösung eingedampft und dann durch Erhitzen in kohlensaures Kali verwandelt, das nach Zusatz von Salzsäure 2,414 g Chlorkalium gab.

10,841 neutrales arseniksaures Blei enthält nach Berzelius 3,692 Arseniksäure, und 2,414 Chlorkalium enthält 1,527 reines Kali; ich hatte also einen Verlust von 0,001 g. 3,692 Arseniksäure enthalten 1,281 Sauerstoff und 1,527 Kali 0,259 Sauerstoff.

$$0{,}259 : 1{,}281 = 1 : 4{,}94.$$

Dieses Verhältniss ist unbestreitbar wie 1 : 5.

4 g saures arseniksaures Kali gaben bei einem Versuche 0,405 und bei einem anderen 0,4025 g Wasser. Folglich nehmen 100 Theile saures arseniksaures Kali 11,21 Wasser auf, welches die Mittelzahl dieser beiden Versuche ist. 100 Theile saures arseniksaures Kali enthalten 29,05 Kali und diese 4,924 Sauerstoff; 11,21 Wasser enthalten 9,96 Sauerstoff.

$$4{,}924 : 9{,}96 = 2{,}02,$$

also verhält sich in diesem Salze der Sauerstoff der Basis zu dem des Wassers wie 1 : 2. Es enthält folglich, nach Berzelius' Atomgewichten berechnet, in 100 Theilen

63,87 Theile Arseniksäure,
26,16 „ Kali und
9,97 „ Wasser*).

3,476 g saures phosphorsaures Kali, das mit salzsaurem Baryt vermischt und nachher mit Ammoniak versetzt worden war, gaben 7,029 phosphorsauren Baryt. Nachdem der überschüssige Baryt mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt und die Flüssigkeit abgedampft worden war, waren 2,177 g salzsaures Kali übrig. 7,005 des phosphorsauren Baryts gaben 7,432 schwefelsauren Baryt; diese enthielten 4,878 Baryt, und folglich enthielten die ersteren 7,029 g phosphorsaures Salz, 4,895 Baryterde und 2,134 Phosphorsäure. 2,177 Chlorkalium enthalten 1,378 Kali. Ich hatte mithin einen Ueberschuss von 0,036 g erhalten. 2,154 Phosphorsäure enthalten 1,196 Sauerstoff und 1,378 Kali 0,234 Sauerstoff.

$$0{,}234 : 1{,}196 = 1 : 5{,}11.$$

1,005 g saures phosphorsaures Kali gaben 0,138 und 4 g 0,550 Wasser; folglich nehmen 100 Theile wasserfreies saures arseniksaures Kali 15,93 auf, welches eine Mittelzahl dieser beiden Versuche ist; diese enthalten 14,2 Sauerstoff; 100 Theile saures phosphorsaures Kali enthalten 39,80 Kali und diese 6,746 Sauerstoff.

$$6{,}746 : 14{,}2 = 1 : 2{,}11.$$

In diesem Salze verhält sich also der Sauerstoff der Basis zu demjenigen der Säure wie 1 : 5 und zum Wasser wie 1 : 2; dieses macht nach den Atomgewichten des Professors Berzelius auf 100 Theile

52,26 Theile Phosphorsäure,
34,56 „ Kali und
13,18 „ Wasser.

*) Nach Thomsons Analyse enthält dieses Salz:

65,426 Theile Arseniksäure,
27,074 „ Kali und
7,500 „ Wasser.

Es ist beinahe unmöglich, die Menge des Krystallwassers eines Salzes mit äusserster Genauigkeit zu bestimmen. Wenn man ein solches Salz, das kein chemisch gebundenes Wasser enthält, z. B. Chlornatrium oder schwefelsaures Kali, glüht, so muss man eine hohe Temperatur anwenden, um die zwischen den Lamellen mechanisch zurückgehaltene Feuchtigkeit auszutreiben. Dieselbe macht gewöhnlich 0,5, oder höchstens 1 pCt. aus. Wenn das Salz vorher pulverisirt wird, so kann man, durch Trocknung desselben bei 100° Wärme, etwas Wasser daraus entfernen, doch bleibt noch immer ein grosser Theil in ihm zurück. Dieser Umstand erschwert die Bestimmung der Menge des Krystallwassers in einem Salze; denn das nach der Trocknung des Salzes noch in ihm vorhandene Decrepitationswasser macht das Resultat zu hoch. Wenn das Salz in kleinen Prismen krystallisirt und diese Prismen sich zu einem grösseren Krystall zusammenfügen, so entstehen in diesem viele Höhlen. Diese nehmen viel Wasser auf, das zum grossen Theil durch die Pulverisirung und Trocknung des Krystalles entfernt werden kann. Wenn man ein solches Salz zerreibt, wird es im Mörser ganz nass. Noch schwerer ist es, die Menge des Decrepitationswassers bei fatiscirenden Salzen zu bestimmen. Am besten ist es, sie bei niedriger Temperatur mit Papier abzutrocknen und sich dann einen kleinen Ueberschuss von Krystallwasser zugute zu rechnen. Ich habe die Salze gewöhnlich in einem kleinen, gewogenen Kolben geglüht, dessen Hals nach der Einfüllung des Salzes zu einer feinen Spitze ausgezogen wurde. Mitunter habe ich auch einen Platinatiegel angewandt, der während der Ausführung des Versuches stets bedeckt gehalten wurde. Derselbe wurde vorsichtig erwärmt, damit das Salz langsam trocknete, so dass nichts durch Herausschleudern über die Ränder des Tiegels geworfen werden konnte.

Essigsaures Bleioxyd zersetzt die sauren arseniksauren oder phosphorsauren Salze vollkommen; denn sowohl arseniksaures wie phosphorsaures Bleioxyd sind in Essigsäure völlig unlöslich. Der Niederschlag ist zumeist ein neutrales Bleisalz; man kann gleichwohl nie mit Sicherheit wissen, ob sich nicht ausserdem ein basisches Salz gebildet hat. Werden die Salzlösungen, nachdem man essigsaures Blei im Ueberschuss hinzugesetzt hat, gekocht, so erhält man stets ein basisches Salz. Das arseniksaure oder phosphorsaure Blei muss wieder mit Schwefelsäure zersetzt werden, und da die Schwefelsäure nicht alles Blei ausscheidet, muss ausserdem Schwefelwasserstoffammoniak angewendet werden. Alle diese Umstände machen, dass man die Menge der Phosphorsäure oder der Arseniksäure nie ganz genau bestimmen kann.

Die basischen Bleisalze sind ohne Schwierigkeit zu unterscheiden, indem die letzteren leicht schmelzen und bei der Erkaltung krystallisiren, was die ersteren nicht thun.

Mit Chlorbarium zu fällen, macht dieselben Umstände. Wenn man die sauren Salze mit Chlorbarium versetzt und nachher mit kaustischem Ammoniak versetzt, so bildet sich ein basisches und ein neutrales Barytsalz. Erst durch eine Untersuchung dieses Niederschlages kann die Menge des Baryts und der Phosphor- oder Arseniksäure bestimmt werden. Mittelst anderer Methoden, z. B. durch Anwendung von Chlorcalcium, salpetersaurem Silber oder anderen Metallsalzen, die Menge der Säure zu bestimmen, ist noch unsicherer. Das Beste ist, die Menge der Basis in den Salzen zu untersuchen. Nachdem die Säure mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt und die Fällung abgeschieden worden ist, wird das im Ueberschuss zugesetzte essigsaure Bleioxyd mit kohlensaurem Ammoniak entfernt. Kohlensaures Bleioxyd ist völlig unlöslich in Wasser, so dass man, wenn man es auf ein Filtrum nimmt und es wäscht, weder die durch dasselbe gegangene Flüssigkeit noch das Waschwasser durch Schwefelwasserstoffammoniak getrübt findet. Die übrig gebliebene Lösung wird zur Trockene eingedampft. Wenn die trockene Masse geglüht wird, erhält man die Basis des Salzes in Verbindung mit Kohlensäure, und ihre Menge kann nun berechnet werden.

Wird Chlorbarium angewendet, so muss die im Ueberschuss zugesetzte Baryterde mit Schwefelsäure niedergeschlagen werden, aber nicht mit kohlensaurem Ammoniak, denn kohlensaure Baryterde ist nicht ganz unlöslich in Wasser. In solchem Falle wird die Basis als schwefelsaures Salz erhalten.

Es ist gleichwohl viel besser, mit Blei als mit Baryt niederzuschlagen, da das neutrale Barytsalz sich etwas, wenn auch nur unbedeutend, in Wasser löst. Seine Bildung kann nicht mit Sicherheit verhindert werden. Man kann ausserdem mit grösserer Sicherheit die Menge des Kalis oder Natrons in kohlensauren, als in schwefelsauren Salzen bestimmen, denn es ist schwer, das schwefelsaure Ammoniak auszutreiben, ohne dabei etwas von dem anderen Salze zu verlieren.

Die Flächen der Krystalle und deren Lage. (Siehe Taf. I.)

Die Grundfigur, ein quadratisches Oktaëder, Fig. 1, erhält man mitunter aus einer Lösung, die mehr Kali, als das sauere Salz enthält. Die gewöhnliche Form ist ein Prisma, Fig. 2, mit den Flächen des Oktaëders; ausser dieser habe ich nie eine andere Form gesehen. Die Neigung der Flächen 1 gegeneinander fand ich durch Messung = 90°.

Die Fläche P′ neigt sich unter demselben Winkel gegen die zu beiden Seiten von ihr liegenden Flächen, ein Beweis dafür, dass die Form ein quadratisches Oktaëder ist. Bei mehr als 30 Messungen, sowohl der arseniksauren, wie der phosphorsauren Salze, wurde die Neigung der Fläche P gegen die auf der anderen Seite der Achse

liegende Fläche zwischen 93° 50′ und 93° 30′, gleichwohl zumeist zwischen 93° 49′ und 93° 31′ befunden; das Mittel von allen Messungen war 93° 36′; die Achsen des Oktaëders verhalten sich also zu einander wie 1 : 1,506. Würde P gegen die auf der anderen Seite der Achse liegende Fläche eine Neigung von 93° 22′ haben, so wäre das Verhältniss wie 2 : 3.

Die Winkel der Krystalle.

P : P″	= 86° 24′
P : P′	= 122° 16′
B : B auf der anderen Seite	= 112° 50′
B′ : B″	= 67° 10′
P : l	= 133° 12′
l′ : l″	= 90°.

Anmerkungen.

Das saure phosphorsaure und arseniksaure Kali verändert sich an der Luft nicht und zeigt schöne spiegelnde Flächen. Ich habe einige Versuche angestellt, in den Winkeln einen Unterschied dadurch hervorzubringen, dass ich die Lösung sauer oder basisch machte. Ich habe dadurch keine konstante Abweichung von den gewöhnlichen Winkeln erhalten, doch ist es eigenthümlich, dass bei Hinzugiessung einer grossen Quantität Säure die Seitenflächen l beider Salze sich etwas und bei einem grossen Ueberschuss von Säure sich bedeutend biegen, wobei die Endflächen ein mattes, emailähnliches Aussehen annehmen und allen Glanz verlieren. Ein geringer Unterschied zeigte sich jedoch zwischen Krystallen aus derselben Lösung, gleichwie man nicht selten einen Unterschied von einigen Minuten zwischen den Winkeln von Krystallen aus dem Mineralreich findet, die derselben chemischen Species angehören. Ja sogar bei ein und demselben Krystall war die Neigung der Flächen, deren Winkel gleich sein sollten, etwas verschieden. Ich werde hier einige Messungen von Krystallen anführen, die ich aus fünf verschiedenen Lösungen erhalten habe:

Arseniksaures Kali.

P : P =

1)	93° 32′
	33′
	32′
	33′
im Mittel	93° 32½′

2)		93° 37′
		38′
	im Mittel	93° $37\frac{1}{2}$′
3)		93° 40′
		38′
		38′
	im Mittel	93° $38\frac{2}{3}$′.

Phosphorsaures Kali.

1)		93° 40′
		39′
	im Mittel	93° $39\frac{1}{2}$′
2)		93° 36′
		37′
	im Mittel	93° $36\frac{1}{2}$′.

Der unbedeutende Unterschied in den Winkeln rührt von der Ausbildung der Flächen her. Nur dreimal habe ich einen bedeutenden Unterschied bei Krystallen aus einer ziemlich sauren Lösung bemerkt. Bei Krystallen von saurem arseniksauren Kali war P gegen P unter einem Winkel von 93° 19′ und P″ gegen P″ unter einem Winkel von 94° 18′ geneigt; dieses ist der grösste Unterschied, den ich je beobachtet habe. Aus den Messungen, die ich bis jezt an künstlichen Krystallen ausgeführt habe, ziehe ich den Schluss, dass bei guten Krystallen, die gemessen werden können, der Unterschied innerhalb 10′ liegt, und dass er sich mitunter bis auf 20′, selten aber auf mehr belaufen kann, sowie dass die Beschaffenheit der Lösung auf die Neigung der Flächen von geringem Einfluss ist.

Hat man in warmem Wasser diese Kalisalze, oder noch besser, phosphorsaures oder arseniksaures Natron oder irgend ein anderes Salz aufgelöst, das in warmem Wasser viel löslicher als in kaltem ist, und lässt man das Salz krystallisiren, so bilden sich Krystalle an einigen Theilen des Gefässes, und zwar gewöhnlich am Boden desselben. Man sieht dann das Wasser von diesen Krystallen nach der Oberfläche der Flüssigkeit hinaufziehen. Das nächste Theilchen der gesättigten Lösung giebt nämlich, wenn es mit dem gebildeten Krystall in Berührung kommt, einen Theil des aufgenommenen Salzes ab und steigt dann, dadurch leichter geworden, an die Oberfläche hinauf. Die hierbei auftretende Erscheinung zeigt viel Analogie mit der Erwärmung des Wassers.

Saures arseniksaures und phosphorsaures Ammoniak.

Wenn man kaustisches Ammoniak mit Phosphorsäure oder Arseniksäure vermischt, bis das Lackmuspapier sich stark roth färbt und Chlorbarium von ihm nicht mehr gefällt wird, so erhält man Salze, die an der Luft nicht verwittern. Diese Salze schlagen Chlorbarium nicht nieder, aber ein Tropfen Ammoniak verursacht einen Niederschlag; sie besitzen also den gleichen Sättigungsgrad wie saures phosphorsaures und arseniksaures Kali und die sauren Barytsalze und verhalten sich zu allen Lösungen der Salze der Erdarten und Metalloxyde wie saures arseniksaures und phosphorsaures Kali. Sie sind leicht in Wasser löslich. Ich habe in diesen Salzen den Säuregehalt und den Gehalt an Wasser und Ammoniak zusammengenommen ermittelt.

Saures phosphorsaures und arseniksaures Natron wird beim Rothglühen nicht zersetzt. Ich vermischte sorgfältig fein zerriebenes saures phosphorsaures oder arseniksaures Ammoniak mit neutralem phosphorsauren Natron und fand, als ich diese Mischung erhitzte, dass die Arseniksäure und die Phosphorsäure beim Natron verblieben, ohne zersetzt zu werden, und dass das Ammoniak und das Wasser vollkommen ausgetrieben wurden.*) Hundert Theile arseniksaures Ammoniak, in dieser Weise behandelt, gaben bei einem Versuche 27,96 und bei einem anderen 27,61 Theile Ammoniak und Wasser, folglich nehmen:

100 Theile Arseniksäure 38,81
38,14
oder im Mittel 38,475 Theile

Ammoniak und Wasser auf. Da dieses Salz denselben Sättigungsgrad wie saures arseniksaures Kali besitzt, so nehmen 100 Theile Arseniksäure 14,90 Theile Ammoniak und 23,575 Theile Wasser auf. 100 Theile Arseniksäure enthalten 34,70 Theile Sauerstoff und 23,475 Theile Wasser 20,88 Theile Sauerstoff.

$$6{,}94 : 20{,}88 = 1 : 3{,}01,$$

also enthält saures arseniksaures Ammoniak 3 Proportionen Wasser und ist nach Professor Berzelius' Atomgewichten:

in 100 Theilen aus 72,30 Theilen Arseniksäure,
10,77 „ Ammoniak und
16,93 „ Wasser zusammengesetzt.

*) Ehe ich diese Methode ermittelt hatte, habe ich phosphorsaures und arseniksaures Ammoniak mit Chlorbarium niedergeschlagen, das ich mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzte. Der Barytniederschlag wurde gewogen, in Salzsäure aufgelöst und mit Schwefelsäure niedergeschlagen, um die Menge der Arseniksäure oder der Phosphorsäure zu ermitteln. Diese Methode gab durchaus kein scharfes Resultat.

Das saure phosphorsaure Ammoniak gab in gleicher Weise behandelt 39,36 und 38,60 pCt. Ammoniak und Wasser, folglich nehmen:

100 Theile Phosphorsäure davon 64,90 und
62,87
oder im Mittel 63,885 Theile auf,

und da saures phosphorsaures Ammoniak den gleichen Sättigungsgrad wie saures arseniksaures Ammoniak hat, nehmen 100 Theile Phosphorsäure 24,03 Theile Ammoniak und 39,855 Theile Wasser auf. 100 Theile Phosphorsäure enthalten 56,03 Theile Sauerstoff und 39,855 Theile Wasser 35,447 Theile Sauerstoff.

$$11{,}206 : 35{,}447 = 1 : 3{,}16.$$

Das saure phosphorsaure Ammoniak enthält folglich 3 Atome Krystallwasser und ist nach Professor Berzelius' Atomgewichten:

in 100 Theilen aus 61,79 Theilen Phosphorsäure,
14,85 „ Ammoniak und
25,36 „ Wasser zusammengesetzt.

Die Flächen der Krystalle und deren Lage. (Siehe Taf. I.)

Die Grundform dieser Salze ist ein quadratisches Oktaëder (Fig. 3), das gleichwohl selten vorkommt; gewöhnlich erhält man das rechtwinkelige vierseitige Prisma.

$\left(\text{Fig. 2}\ \overset{1}{\underset{\substack{1\\1}}{D}}\ P\right)$. Durch mehrere Umkrystallisirungen habe ich weder bei dem einen noch bei dem anderen Salze eine andere Fläche hervorbringen können. Bei der Messung der Neigung von 1′ gegen 1′ wurde diese = 90° befunden, und auch P war in gleicher Weise gegen die zu beiden Seiten davon belegenen Flächen geneigt. Die Neigung der Fläche P′ gegen die auf der anderen Seite der Achse liegende Fläche P war nach einer grossen Anzahl von Messungen zwischen 89° 30′ bis 89° 40′, bei den meisten Messungen zwischen 89° 30′ und 89° 36′; das Mittel aller Messungen betrug 89° 35′. Die Achsen des Quadrat-Oktaëders verhalten sich folglich zu einander wie 1,404 : 1. Wenn die Neigung von B zu B 109° 28′ wäre, würde das Verhältniss wie $\sqrt{2} : 1$ sein.

Die Neigung der Flächen.

P : P = 89° 35′
P : P″ = 90° 25′
P : P′ = 119° 46′
B : B′ = 109° 4′
B : B″ = 70° 52′
1 : 1 = 90°
1 : P = 135° 12½′.

Anmerkung.

Ich habe seit dem Erscheinen meiner letzten Abhandlung im Druck Gelegenheit gehabt, einige Beobachtungen zu machen, zu denen mir voraus die Mittel fehlten. In dieser Abhandlung hatte ich, auf Haüys Auctorität gestützt, angenommen, dass die Rhomboëder des Bitter- und Braunspaths ganz dieselben Winkel wie die des Kalkspaths haben. Ich habe aber gleichwohl an recht hübschen Krystallen des Bitterspaths die Beobachtung gemacht, dass meine Messung vollständig mit Wollastons übereinstimmt, und ich nehme als ausgemacht an, dass diese Körper, die dasselbe Krystallisationssystem wie der kohlensaure Kalk haben, eine Abweichung von den Winkeln des Kalkspaths zeigen, die sich bis auf 2° belaufen kann, obschon kohlensaures Eisenoxydul und Manganoxydul nur mit einigen Minuten differiren. Ich habe auch einen Unterschied von ungefähr 2° zwischen schwefelsaurem Baryt und schwefelsaurem Strontian und einen weniger bedeutenden zwischen den kohlensauren Salzen beobachtet, und ich habe den Unterschied zwischen kohlensaurem Strontian und kohlensaurem Blei unbedeutend gefunden und zwischen schwefelsaurem Blei und schwefelsaurem Strontian gar keinen Unterschied entdecken können.*) Ich habe bereits bei den Verbindungen der Schwefelsäure mit der Talkerde, dem Eisenoxydul, Manganoxydul und Zinkoxyd gezeigt, dass diese Basen eine gleiche Krystallform geben. Ich werde weiterhin wieder auf dieselben und auf die Baryt-, Blei- und Strontiansalze zurückkommen und durch eine grössere Serie von Beispielen die Darstellungen vermehren, die ich in meiner vorigen Abhandlung zu geben Gelegenheit gehabt habe. Es entsteht also die Frage: wie dieser kleine Unterschied in den Winkeln bei einer vollständigen Gleichheit in der Krystallisation und mit gleichen secundären Flächen bei solchen Basen, die in ihren Verbindungen dieselbe Form und gleiche Winkel haben, entstehen kann. Ich habe die Krystallform bisher als

*) Nach Phillips Beobachtungen in „Transactions of the Geological Society, B. IV“, ist die Grundform der Krystallisation des schwefelsauren Bleies ein gerades Prisma mit Rhomboidbasen, dessen Seitenflächen eine Neigung von 103° 42′ und 76° 18′ haben; und die Grundform des schwefelsauren Strontians ist ein gerades Prisma mit Rhomboidbasen, dessen Seitenflächen eine Neigung von 104° und 76° zeigen. Meine Messungen stimmen bis auf einige Minuten mit den von Phillips ausgeführten überein. Was das kohlensaure Strontian anbetrifft, so hat zuerst Fuchs in Schweiggers Journal, B. 19, dargethan, dass dieses Mineral dasselbe Krystallisationssystem wie der Arragonit hat und ganz dieselben Hemitropien wie dieser bildet. Ich besitze recht interessante Krystalle von kohlensaurem Strontian, die Haüy selbst Herrn Professor Berzelius und Herrn Arfvedson geschenkt hat. Auch diese zeigen die Hemitropien des kohlensauren Bleies. Ich werde in meiner nächsten Abhandlung die Messungen dieser Krystalle weitläufiger anführen und Abbildungen der Krystalle beifügen.

durch gleiche Proportionen der Atome entstanden angesehen, ohne dass die Natur dieser Atome irgendwelchen Einfluss auf die Form ausüben konnte. Betrachten wir die arseniksauren und phosphorsauren Salze, so ist unter ihnen allen nur das neutrale phosphorsaure und arseniksaure Ammoniak das Salz, welches bei gleicher Form und gleichen secundären Flächen eine kleine Abweichung hinsichtlich der Winkel zeigt. Dagegen ist es bei den anderen Salzen von keiner Bedeutung, ob das Radical der Säure Phosphor oder Arsenik ist. Ich glaube nicht Unrecht zu haben, wenn ich annehme, dass für das chemische Verhältniss bei den isomorphen Körpern, die gewöhnlich in allen gleichartigen Verbindungen dieselben Winkel hervorbringen, der Grund sein kann, dass bei einer einzelnen eine kleine Verschiedenheit in dieser Hinsicht, jedoch mit Beibehaltung desselben Krystallisationssystems mit, wie gewöhnlich, allen seinen Details vorkommt. Dass das Gewicht der Atome dieser isomorphen Körper keine Veränderung in den Winkeln hervorrufen kann, sieht man am besten bei dem sauren phosphorsauren und arseniksauren Ammoniak, wo das Gewicht der Atome sich wie 1 : 1,38 verhält und also einen grösseren Unterschied als bei irgend welchen anderen von den Körpern zeigt, die eine gleiche Krystallisation besitzen. Gleichwohl stimmen die Messungen, die ich an schönen Krystallen gemacht habe, vollkommen überein. Ich werde hier einige derselben anführen.

Phosphorsaures Ammoniak.	Arseniksaures Ammoniak.
89° 36′	89° 35′
35′	36′
89° 35½′	35′
89° 34′	89° 35⅓′
34′	89° 33′
89° 34′	34′
89° 36′	89° 33½′
36′	
36′	
89° 36′	

Man kann diese völlige Uebereinstimmung erwarten, denn die Anziehung der Masse muss nothwendig gegen die Kraft, mit welcher der Körper eine Form annimmt, unmerklich sein. Dieses sieht man z. B. bei der Krystallisation des Wassers, welches die stärksten Gefässe zersprengt.

Ich werde gleichwohl zu dieser hier geäusserten Vermuthung, dass die chemische Verwandtschaft einen Unterschied in den Winkeln hervorbringen kann, eine Thatsache fügen, die mir von grossem Gewicht zu

sein scheint. Hätte eine solche Kraft einen Einfluss auf die Dimensionen oder die Achsen der Krystalle, worauf die Winkel beruhen, so müsste ihre Wirkung gänzlich aufhören, wenn die Achsen gleich werden, und dieses ist wirklich der Fall. Bringt das Bleioxyd oder die Strontianerde eine andere Grundform als diejenige hervor, welche die Baryterde giebt, wenn sie mit demselben Stoffe vereinigt wird, und beruht diese Verschiedenheit nicht auf einer solchen modificirenden Kraft, sondern rührt sie von der verschiedenen Form der Basen her, so muss, wenn die Baryterde in Verbindung mit Salpetersäure ein Salz giebt, das in regelmässigen Oktoëdern krystallisirt, die salpetersaure Strontianerde und das salpetersaure Bleioxyd eine Form annehmen, die von dieser abweicht; aber alle drei salpetersauren Salze krystallisiren in derselben Form. In gleicher Weise verhält es sich mit der Talkerde, der Kalkerde, dem Eisen- und dem Manganoxydul. Der Granat umfasst eine Menge Doppelsalze, in denen die Kieselerde die Rolle einer Säure spielt. Die eine Hälfte der Kieselerde ist mit Thonerde und Eisenoxyd, die andere mit Eisenoxydul, Kalkerde, Talkerde und Manganoxydul verbunden. Wäre die Krystallform dieser letztgenannten Basen wirklich unter sich verschieden, so würden die Granate nicht immer als Dodekaëder krystallisiren. Ebenso verhält es sich mit dem Zinkoxyd und der Talkerde, denn sonst würde weder der Spinell noch der Gahnit in Oktoëdern krystallisiren können.

Der Hauptgrund für die übereinstimmende Krystallform dieser Basen ist aber der, dass, wenn Körper von verschiedener Krystallform nur in bestimmten Verhältnissen miteinander Verbindungen eingehen können, so können diejenigen, die eine gleiche Krystallform haben, zusammen in jedem beliebigen Verhältniss krystallisiren, und dieses ist gerade mit den kohlensauren Salzen der Fall, die ich soeben erwähnt habe. Ich werde in einer besonderen Abhandlung die Einzelheiten dieses Gegenstandes ausführlicher behandeln.

Neutrales arseniksaures und phosphorsaures Ammoniak.

Man erhält diese Salze, wenn man eine konzentrirtere Säure mit so viel Ammoniak versetzt, dass ein Niederschlag entsteht; durch Erwärmung verschwindet derselbe. Ueberlässt man dann die Lösung sich selbst und sieht man nur nach, dass nicht zu viel Ammoniak verflüchtigt, so bilden sich nach einiger Zeit von dem neutralen Salze schöne und grosse Krystalle. Gleichwohl kommt es mitunter vor, dass sich sofort während der Abkühlung eine Menge Krystalle bilden. Dieses ist basisches Ammoniaksalz, das ich nicht habe untersuchen können, weil es, der Luft ausgesetzt, sich augenblicklich zersetzt. Die Krystalle des neutralen

Salzes verwittern an der Luft und sind in Wasser löslicher als die beiden vorhergehenden. Eine Lösung dieser Salze wird von salzsaurem Baryt in der Weise niedergeschlagen, dass die Flüssigkeit neutral wird. Ich habe den gefällten arseniksauren und phosphorsauren Baryt analysirt und gefunden, dass diese Salzverbindungen neutral waren, also denselben Sättigungsgrad wie diese Salze hatten. Ich habe in derselben Weise wie bei den vorigen Analysen den Gehalt an Wasser und Ammoniak bestimmt. Nach dieser Bestimmung nehmen 100 Theile Arseniksäure beim ersten Versuch

54,08, beim zweiten Versuch
52,21,

also im Mittel 53,145 Theile Ammoniak und Wasser auf.

100 Theile Arseniksäure nehmen 29,80 Theile Ammoniak und folglich 23,345 Theile Wasser auf. Dieses enthält 20,763 Theile Sauerstoff, und 100 Theile Arseniksäure enthalten 34,70 Theile Sauerstoff.

$$13{,}89 : 20{,}763 = 1 : 1{,}495.$$

Folglich enthält das arseniksaure Ammoniak $1\frac{1}{2}$ Proportionen Krystallwasser, und nach Professor Berzelius' Atomgewichten besteht es in 100 Theilen aus:

65,28 Theilen Arseniksäure,
19,44 „ Ammoniak und
15,28 „ Wasser.

100 Theile Phosphorsäure nehmen nach dem ersten Versuche

0,8355, nach dem zweiten Versuche
0,8392,

also im Mittel 0,83735 Theile Ammoniak und Wasser auf.

100 Theile Phosphorsäure in dem neutralen Salze nehmen 48,06 Theile Ammoniak und folglich 35,675 Theile Wasser auf. 100 Theile Phosphorsäure enthalten 56,03 Sauerstoff und 35,68 Wasser, 31,73 Sauerstoff.

$$22{,}412 : 31{,}73 = 1 : 1{,}42.$$

Dieses neutrale Salz enthält also $1\frac{1}{2}$ Proportionen Wasser und besteht, nach den Atomgewichten von Professor Berzelius, aus

53,80 Theilen Phorsphorsäure,
25,86 „ Ammoniak und
20,34 „ Wasser.

Die Flächen der Krystalle und ihre Lage. (Siehe Taf. I.)

Die Grundform dieser Salze ist ein schiefes Prisma mit Rhomboid-Basis (Fig. 5). Man findet sie niemals ohne sekundäre Flächen; ge-

wöhnlich kommt auch die Fläche f, Fig. 6, vor. Die Kante, die von der Fläche f mit P gebildet wird, ist parallel mit der horizontalen Diagonale derselben. Die Neigung von M′ zu M″ wurde, als das Mittel vieler Messungen, bei dem arseniksauren Ammoniak = 85° 54′ und bei dem phosphorsauren Ammoniak = 84° 30′ angenommen. Die Neigung von P zu f war bei dem arseniksauren Ammoniak = 109° 6′ und bei dem phosphorsauren = 109° 44′. Durch diese Daten und Messung des Winkels zwischen M und P fand ich, dass cot für die Neigung der Fläche P gegen die Achse zu cot für die Neigung der Fläche f gegen die Achse sich wie $1 : 2\frac{1}{2}$ verhält; und daraus folgt, dass die Neigung der Fläche P gegen die Achse bei dem arseniksauren Ammoniak 66° $29\frac{1}{2}$′ und bei dem phosphorsauren Ammoniak 66° 46′ ist.

Die Flächen n′, Fig. 8 und 18, bilden mit der Fläche P Kanten, die mit der geneigten Diagonale der letztgenannten Fläche parallel sind; und ebenso ist die Kante, die von ihnen mit der Fläche f gebildet wird, parallel mit der Kante, welche sie mit den Seitenflächen bilden.

Die Flächen t, Fig. 9 und 17, bilden mit f Kanten, die mit der geneigten Diagonale dieser Fläche parallel sind. Sie sind Abstumpfungen der scharfen Endkanten des Prismas. Ausserdem liegt die Kante, die sie mit n′ bilden, in der Ebene, die durch die Ecken E geht, was aus der bereits angeführten Lage folgt.

Die Fläche x, Fig. 9 und 17, bildet mit f und P Kanten, die mit der horizontalen Diagonale dieser Flächen parallel sind; und die Kante, welche sie mit den Flächen t bildet, ist mit der Kante parallel, die sie mit den Seitenflächen bildet.

Durch Umkrystallisirungen habe ich keine anderen sekundären Flächen als diese hervorzubringen vermocht, die man gewöhnlich bei der ersten Krystallisation erhält; und die Anzahl der sekundären Flächen in den von mir bisher beschriebenen drei Systemen beschränkt sich auf die Flächen, die ich jetzt angeführt habe.

Die Flächen, welche in diesem Systeme vorkommen, und deren Zeichen sind also folgende:

$$P \quad M \quad \underset{f}{\overset{\frac{4}{7}}{A}} \quad \underset{x}{\overset{\frac{2}{7}}{A}} \quad \underset{n}{\overset{\frac{4}{7}}{E}} \quad \underset{t}{\overset{\frac{2}{7}}{B}}$$

Das Verhältniss der Achse zur Diagonale des Prismas, die von O zu O′ geht, ist bei dem arseniksauren Ammoniak wie 1 : 2,299 und bei dem phosphorsauren wie 1 : 2,329, und die Diagonalen des Prismas verhalten sich bei dem arseniksauren Ammoniak zu einander wie 1 : 0,9309 und bei dem phosphorsauren wie 1 : 0,9083.

Neigung der Flächen.

Arseniksaures Ammoniak.		Phosphorsaures Ammoniak.
M' : M''	= 85° 54'	— — 84° 30'
P : M	= 105° 46'	— — 105° 23'
P : U	= 113° 30½'	— — 113° 14'
P : Achse	= 66° 29½'	— — 66° 46'
f : P	= 109° 6'	— — 109° 44'
f : M''' u. M''''	= 120° 6'	— — 119° 28'
f : Achse	= 42° 36½'	— — 42° 58'
f : u	= 137° 23½'	— — 137° 2'
der plane Winkel O	= 80° 58'	— — 79° 42'
x : M''' u. M''''	= 129° 31'	— — 128° 49'
x : f	= 158° 21'	— — 158° 15'
x : u	= 159° 2½'	— — 158° 47'
x : Achse	= 20° 57½'	— — 21° 13'
n' : n''	= 67° 24'	— — 66° 41'
n : P	= 123° 42'	— — 123° 20½'
n : f	= 100° 32'	— — 100° 43'
n : M	= 139° 26'	— — 139° 49'
t : t	= 84° 11'	— — 83° 12'
t : f	= 132° 5½'	— — 131° 36'
t : P	= 102° 40'	— — 102° 57'
t : M''' u. M''''	= 151° 34'	— — 151° 40'
t : n	= 137° 39'	— — 138° 25'
n : w	= 148° 33'	— — 148° 50'
t : x	= 128° 32'	— — 128° 4'

Neutrales arseniksaures und phosphorsaures Natron.

Beide Salze werden erhalten, wenn man Arseniksäure oder Phosphorsäure mit so viel kohlensaurem Kali versetzt, dass die Lösung alkalisch reagirt. Diese Salze krystallisiren, da sie viel löslicher in warmem als in kaltem Wasser sind, sofort aus einer konzentrirten warmen Lösung. Man kann das im Handel vorkommende Natronsalz durch Krystallisation leicht von Verunreinigungen durch schwefelsaures Natron reinigen. Diese Salze schlagen Chlorbarium nieder, so dass die Flüssigkeit neutral wird, und salzsauren Kalk, so dass die Flüssigkeit sauer reagirt. Sie besitzen also den gleichen Sättigungsgrad wie neutraler phosphorsaurer und arseniksaurer Baryt.

3,005 g geglühtes arseniksaures Natron in Wasser aufgelöst, wurden zu einer Lösung von salzsaurem Baryt gegossen. Ausser dem

neutralen arseniksauren Baryt, der in krystallinischen weissen Schuppen niederfiel, zeigte sich ein nicht krystallinisches Pulver, was darthat, dass sich basischer arseniksaurer Baryt gebildet hatte. Der arseniksaure Baryt wog geglüht 4,3795 g; die Flüssigkeit reagirte sauer. Ammoniak, im Ueberschuss zugesetzt, schlug daraus basischen arseniksauren Baryt nieder, der 0,406 g wog. Um zu sehen, wie viel der Niederschlag gewogen haben würde, wenn keine saure phosphorsaure Baryterde gebildet worden wäre, sondern sich nur ein neutrales Salz abgesetzt hätte, brauchen wir von diesen 0,406 g nur so viel Baryterde abzuziehen, dass der Rückstand saure phosphorsaure Baryterde wird, in welchem Zustande er aufgelöst in der Flüssigkeit verblieb, wo er 0,227 g wiegt und, zu den vorigen 4,3795 g addirt, 4,6065 g als das Gewicht des neutralen phosphorsauren Barytsalzes giebt. Diese enthalten 1,9785 g Arseniksäure,*) folglich besteht neutrales arseniksaures Natron in 100 Theilen aus

34,16 Theilen Natron und
65,84 „ Arseniksäure.

6,789 arseniksaures Natron wurden geglüht, wobei sie einen Rückstand von 3 g gaben; es nehmen folglich 100 Theile arseniksaures Natron 126,3 Wasser auf. 100 Theile arseniksaures Natron enthalten nach Professor Berzelius' Atomgewichten 35,18 Theile Natron, und diese enthalten 9,00 Theile Sauerstoff. In 126,3 Wasser sind 112,3 Sauerstoff enthalten.

$$9{,}00 : 112{,}3 = 1 : 12{,}5;$$

der Sauerstoff im Natron verhält sich also zum Sauerstoff im Wasser wie 1 : 12. Folglich besteht das wasserfreie Salz nach Professor Berzelius' Atomgewichten aus

64,82 Theilen Arseniksäure und
35,18 „ Natron,

und es krystallisirt aus:

29,29 Theilen Arseniksäure,
15,88 „ Natron und
54,84 „ Wasser.**)

*) Um dieses durch einen Versuch zu finden, löste ich diese 4,3795 g arseniksauren Baryt in Salzsäure auf und schlug ihn mit Schwefelsäure nieder. Ich erhielt 3,850 g schwefelsauren Baryt. Dieser enthält 2,527 g Baryt, und folglich enthalten diese 4,3795 g arseniksauren Baryt, 1,8525 g Arseniksäure. Addirt man hierzu 0,136 g Arseniksäure, so erhält man 1,9885 g Arseniksäure. Nach meiner vorigen Angabe waren es 1,9785 g.

**) Thomson hat auch arseniksaures Natron analysirt. Seine Beschreibung der Krystalle und ihres Verhältnisses zu Auflösungen von Erd- und Metallsalzen zeigt deutlich, dass er zu diesen Versuchen neutrales arseniksaures Natron angewendet hat. Ebenso scheint er dieses Salz bei der Bestimmung der Menge des

Ich schlug Chlorbarium mit 4,387 g phosphorsaurem Natron nieder, das nicht eine Spur von schwefelsaurem Natron enthielt; die Flüssigkeit war vollständig neutral und gab 7,260 phosphorsauren Baryt, der 2,309 Phosphorsäure enthielt; also enthält phosphorsaures Natron nach dieser Analyse:

52,63 Theile Phosphorsäure und
47,37 „ Natron.

Die Bestimmung des Wassergehaltes in Salzen, die so leicht anfangen zu fatisciren und so viel Wasser enthalten, ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, denn ein Theil des Salzes beginnt zu fatisciren, ehe der andere seine mechanisch anhaftende Feuchtigkeit verloren hat, und der Versuch ist daher einer Art Glücksfall unterworfen, den rechten Punkt zu treffen, wo das Salz so trocken wie möglich ist, ohne gleichwohl zu fatisciren begonnen zu haben. Daher kommt der Unterschied, den die vorige Bestimmung zwischen dem Ergebniss der Berechnung und dem des Versuches in Bezug auf den Wassergehalt des arseniksauren Natrons zeigt. Da ein solches Verhältniss sich auch bei dem phosphorsauren Salze zeigen muss, so habe ich geglaubt, mich lieber auf die Untersuchung dieses Salzes durch Professor Berzelius (Afh. i. Fysik, Chemi u. s. w. V. 412) berufen zu müssen, nach welcher das Krystallwasser 12 Mal den Sauerstoff der Basis enthält.

Das wasserfreie phosphorsaure Natron besteht nach Professor Berzelius' Atomgewichten, aus:

53,30 Theilen Phosphorsäure und
46,70 „ Natron,

und das krystallisirte aus:

17,80 Theilen Natron,
20,31 „ Phosphorsäure und
61,89 „ Wasser.

Die Flächen der Krystalle und ihre Lage. (Siehe Taf. I, II.)

Die Grundform dieser beiden Salze ist ein schiefes Prisma mit Rhomboidbasen, Fig. 10. Dieselbe kommt nie allein, sondern in Verbindung mit den Flächen f und t (Fig. 11 und 12) vor. M' hatte nach dem Mittel mehrerer Messungen zu M'' eine Neigung von 67° 50'.

Krystallwassers angewendet zu haben, aber zur Analyse, die ziemlich gut mit den Zahlen übereinstimmt, die für das Natron und die Arseniksäure bei dem sauren Salze ermittelt worden sind, muss er das letztgenannte Salz angewendet haben, gleichwie man die Ursache zu mehreren der erstaunlichen Erscheinungen, die er anführt, darin suchen muss, dass er diese beiden Salze miteinander verwechselt hat.

Aus der Neigung von P zu d und von f zu d fand ich, dass die Cotangente der Neigung der Fläche P zur Achse sich zur Cotangente von f zur Achse wie 7 : 4 verhielt. Die Fläche P bildete nach mehreren Messungen mit f einen Winkel von 129° 12′, folglich ist P zur Achse = 58° 30′ und f zur Achse = 70° 42′.

Die Flächen t (Fig. 12 und 22) stumpfen die scharfen Kanten des Prismas ab, und die Kante, die sie mit f bilden, ist parallel mit der geneigten Diagonale dieser Fläche.

Die Fläche d (Fig. 12) ist die gerade Abstumpfung der scharfen Seitenkante. Die Fläche r ist die gerade Abstumpfung der stumpfen Seitenkante.

Die Flächen h (Fig. 13 und 22) schärfen die scharfen Seitenkanten zu. Die Neigung von h′ zu h″ fand ich durch Messung = 123° 30′. Die Flächen waren nicht gut ausgebildet. Macht der Winkel 121° 62′ aus, so verhält sich tang $\frac{1}{2}$ (M′ : M″) : tang $\frac{1}{2}$ (h′ : h″) 3 : 8.

Die Flächen s (Fig. 13 und 22) sind durch ihre Lage bestimmt. Sie bilden mit f Kanten, die mit der geneigten Diagonale dieser Fläche parallel sind, und stumpfen die Kante zwischen h und P ab. Sie entsteht folglich durch eine Dekrescenz; ich wähle deshalb das Zeichen $\left(\mathrm{Ph.}\overset{\frac{7}{11}}{\mathrm{B}}_{s}\right)$, um dadurch anzudeuten, dass die Fläche durch eine Dekrescenz von der Kante B eines schiefen Prismas entstanden ist, das aus den Flächen P und h besteht.

Die Flächen i habe ich nicht gezeichnet. Sie sind eine stumpfere Zuschärfung der Seitenkante als die Flächen h. Sie liegen folglich zwischen d und h. Durch Messung erhielt ich die Neigung von i′ zu i″ = 130° 17$\frac{1}{2}$′; auch diese Fläche war nicht gut ausgebildet. Ist der Winkel 130° 6′, so ist tang $\frac{1}{2}$ (M′ : M″) : tang $\frac{1}{2}$ (i′ : i) = 5 : 16.

Die Flächen k sind ebenfalls nicht gezeichnet. Sie stumpfen die Kanten ab, welche i mit P bildet, und die Kanten, welche sie mit der Fläche f bilden, sind mit der geneigten Diagonale dieser Fläche parallel. Ich bezeichne sie mit $\left(\mathrm{Pi.}\overset{\frac{7}{11}}{\mathrm{B}}_{k}\right)$.

Die Fläche b (Fig. 19 und 22), die öfter als die vorher beschriebenen vorkommt, bildet mit f Kanten, die mit der horizontalen Diagonale der Flächen f und P parallel sind, und die Kanten, die sie mit t bildet, sind mit den Kanten parallel, die sie mit den Seitenflächen bildet.

Die Flächen m (Fig. 20) bilden mit P Kanten, die mit der geneigten Diagonale dieser Fläche parallel sind. Durch Messung wurde m′ : m″ ungefähr = 103° 45′ bestimmt. Wenn die Neigung 104° 18′

ist, so verhält die Tangente des Winkels des Messungsdreieckes sich zur Tangente des Winkels, den die Flächen m miteinander bilden, wie 1 : 2.

Die Flächen n (Fig. 21) stumpfen die stumpfen Endkanten des Prismas ab. Die Neigung von n′ zu n″ bestimmte ich durch Messung = 106° 18′. Wäre die Neigung 106° 24′, so müsste das Zeichen dafür $\overset{\frac{2}{3}}{D}$ sein.

Das phosphorsaure und arseniksaure Natron bildet sich in zweierlei Formen aus, die bei den Körpern in der Regel vorkommen, deren Grundform ein schiefes Prisma ist, nämlich entweder als ein Prisma, in welchem die Flächen M sich in der Länge ausdehnen, oder, was gewöhnlicher ist, als ein Prisma, in welchem die Flächen PMt sehr an Länge zugenommen und dadurch das Prisma gebildet haben, man ersieht aber gleich aus der Symmetrie der Flächen, wie man die Krystalle betrachten muss.

Die Flächen in diesem Krystallisationssystem und deren Zeichen sind:

$$P\,M\,\underset{f}{\overset{\frac{11}{14}}{A}}\;\underset{b}{\overset{\frac{7}{11}}{A}}\;\underset{t}{\overset{\frac{7}{11}}{B}}\;\underset{n}{\overset{\frac{2}{3}}{D}}\;\underset{m}{\overset{2}{E}}\;\underset{d}{\overset{11}{H}}{}^{\frac{1}{5}1}\;\underset{h}{H}{}^{\frac{1}{5}1}\;{}^{\frac{21}{11}}\underset{i}{H}{}^{\frac{21}{11}}\;{}^{1}\underset{r}{G}{}^{1}\;\left(Ph\underset{s}{\overset{\frac{7}{11}}{B}}\right)\left(Pi\underset{k}{\overset{\frac{7}{11}}{B}}\right)$$

Neigung der Flächen.

P : Achse	= 58° 30′	P : s	= 124° 19′
P : d	= 121° 30′	s : s	= 126° 14′
P : M	= 106° 57′	s : f	= 153° 7′
der plane Winkel o	= 59° 40′	s : t	= 153° 23′
P : f	= 129° 12′	s : h	= 118° 32′
f : Achse	= 70° 42′	i : i	= 130° 8′
f : d′	= 109° 18′	i : d	= 155° 4′
P : t	= 112° 5′	i : h	= 175° 47′
t : M	= 140° 58′	i : M	= 148° 51′
t : t	= 73°	i : P	= 118° 17′
t : f	= 126° 30′	i : k	= 134° 12′
M′ : M″	= 67° 50′	k : f	= 157° 6′
M : d	= 123° 55′	k : s	= 176° 1′
M : r	= 146° 5′	k : t	= 149° 24′
P : h	= 117° 9′	k : P	= 125° 36′
h : h	= 121° 42′	k : i	= 116° 7′
h : d	= 150° 51′	b : Achse	= 37° 17′
b : M	= 153° 4′	b : d	= 142° 43′
b : f	= 146° 35′		
b : t	= 119° 46′		
b : M	= 116° 31′		

m : m	= 104° 18′
m : M	= 102° 7′
m : P	= 142° 9′
n : n	= 106° 24′
n : P	= 148° 30′
n : M	= 138° 26′
r : u	= 146° 52′
r : Achse	= 33° 8′
r : P	= 154° 36′.

Phosphorsaures und arseniksaures Kali-Natron.

Wenn man saures phosphorsaures oder arseniksaures Kali ganz mit kohlensaurem Natron sättigt, ich meine, wenn man so lange kohlensaures Natron zusetzt, bis keine Kohlensäure mehr ausgetrieben wird, so krystallisiren die Flüssigkeiten ganz und gar als Doppelsalze von Kali und Natron. Diese Salze fällen Chlorbarium so, dass die Flüssigkeit neutral verbleibt, und sie verhalten sich zu Lösungen von Erd- und Metallsalzen wie neutrale arseniksaure und phosphorsaure Salze. Sie besitzen denselben Sättigungsgrad wie diese, und da die Lösung, die nach der Neutralisirung der Kalisalze mit kohlensaurem Natron entstanden ist, ohne Rückstand in der Form von diesem Doppelsalz krystallisirt, so ist es nothwendig, dass die eine Hälfte von dieser Säure das Kali und die andere das Natron bindet. Eine Analyse wird kein genaues Resultat geben können, da es so schwer ist, das Kali und das Natron von einander zu trennen.

100 Theile geglühtes phosphorsaures Kali und Natron sind mit 101,60 Theilen Wasser vereinigt gewesen. 100 Theile Doppelsalz bestehen aus 44,69 Theilen phosphorsaurem Natron und 55,31 Theilen phosphorsaurem Kali; jede Basis enthält 5,3385 Theile Sauerstoff, und 101,60 Theile Wasser enthalten 90,36 Theile Sauerstoff.

$$5{,}3385 : 90{,}36 = 1 : 16{,}93.$$

Dieses Doppelsalz enthält also 17 Proportionen Wasser und besteht nach Professor Berzelius' Atomgewichten in 100 Theilen aus

27,38 Theilen phosphorsaurem Kali,
22,12 „ phosphorsaurem Natron und
50,50 „ Wasser.

100 Theile des arseniksauren Doppelsalzes waren nach dem ersten Glühungsversuche mit 77,10 Theilen Wasser und nach dem zweiten mit 79,28 Theilen Wasser verbunden gewesen, also im Mittel mit 78,19 Theilen.

Das arseniksaure Doppelsalz besteht aus

54,11 Theilen arseniksaurem Kali und
45,89 „ arseniksaurem Natron;

jede von diesen Basen enthält 4,130 Theile Sauerstoff, und 78,19 Theile Wasser enthalten 69,54 Theile Sauerstoff.

$$4{,}130 : 69{,}54 = 1 : 16{,}84.$$

Dieses Salz enthält folglich ebenfalls 17 Proportionen Wasser und besteht aus 30,24 Theilen arseniksaurem Kali,
26,65 „ arseniksaurem Natron und
44,11 „ Wasser.

Die Flächen der Krystalle und ihre Lage.

Die Grundfigur dieser Krystalle, ein schiefes Prisma mit Rhomboidbasen, kommt mitunter ohne alle anderen Flächen vor; die Neigung von M′ zu M″ ist nach dem Mittel mehrerer an beiden Salzen ausgeführten Messungen 78° 40′. Ich fand aus der Neigung der Fläche P zu d und der Fläche b zu d, dass die Cotangente der Neigung der Fläche P zur Achse sich zur Cotangente der Neigung der Fläche b zur Achse wie 1 : 9 verhält. Ich bestimmte durch Messung P : b = 128° 37′, woraus ich P : Achse = 83° 39′ und b : Achse = 44° 58′ fand.

Die Fläche d ist eine gerade Abstumpfung der scharfen Kante H und l der stumpfen Seitenkante G.

Die Neigung von h′ zu h″, welche Flächenzuschärfungen der scharfen Seitenkante sind, fand ich durch Messung = 117° 14′ bis 117° 28′, folglich tang $\frac{1}{2}$ (M′ : M″) zu tang $\frac{1}{2}$ (h′ : h″) = 1 : 2.

Die Flächen t stumpfen die stumpfen Endkanten ab. Die Kanten, die von ihnen mit der Fläche t gebildet werden, sind mit der Ebene parallel, die durch die Ecken E geht.

Die in dem Krystallisationssystem dieser Salze vorkommenden Flächen und deren Zeichen sind:

$$P\ M\ \overset{\frac{1}{5}}{\underset{b}{A}}\ \overset{\overline{10}}{\underset{n}{D}}\ \overset{\frac{1}{10}}{\underset{t}{B}}\ {}^{1}\underset{d}{H}{}^{1}\ {}^{3}\underset{h}{H}{}^{3}\ {}^{1}\underset{l}{G}{}^{1}$$

Diese Krystalle kommen nur in der Form von Tafeln vor. Ihre Seitenflächen sind ziemlich klein und ihre Endflächen ziemlich ausgedehnt.

Die Neigung der Flächen.

P : Achse = 83° 39′
P : d = 96° 21′
P : M = 94° 1′
P : h = 95° 25′

M′ : M″	=	78° 40′
M : d	=	129° 20′
M : l	=	140° 40′
h′ : h″	=	117° 14′
h : n	=	160° 43′
h : d	=	148° 37′
b : Achse	=	44° 58′
b : d	=	135° 2′
P : b	=	128° 37′
P : t	=	116° 27′
t : M	=	149° 32′
t : t	=	91° 4′
t : b	=	135° 32′
P : n	=	122° 27′
n : M	=	151° 34′
n : n	=	97° 22′
P : l	=	90°

Arseniksaures und phosphorsaures Natron-Ammoniak.

Man erhält beide Salze, wenn man arseniksaures oder phosphorsaures Natron mit phosphorsaurem oder arseniksaurem Ammoniak vermischt. Beide Salze, besonders aber das arseniksaure, krystallisiren leicht aus der Lösung in schönen und deutlichen Krystallen. Das phosphorsaure Salz (das man gewöhnlich Phosphorsalz nennt) erhält man am leichtesten, wenn man Salmiak mit phosphorsaurem Natron vermischt; man muss es dann aber durch mehrfaches Umkrystallisiren von dem anhaftenden Salmiak zu reinigen suchen. Bei der Umkrystallisirung verflüchtigt das Ammoniak und bildet ein saures Salz, weshalb man stets eine kleine Portion Ammoniak zusetzen muss. Diese Salze verhalten sich zu Chlorbarium und Lösungen von Erd- und Metallsalzen wie die neutralen phosphorsauren und arseniksauren Salze. Werden sie geglüht, so verdampft keine Säure, sondern nur Ammoniak und Wasser. Der geglühte Rückstand verhält sich dann zu Auflösungen von Erd- und Metallsalzen ganz wie die sauren phosphorsauren und arseniksauren Salze, und glüht man diesen Rückstand, so treibt er eine gleich grosse Menge Kohlensäure aus, wie das saure phosphorsaure oder arseniksaure Salz ausgetrieben haben würde. Diese Salze besitzen den gleichen Sättigungsgrad wie die neutralen arseniksauren und phosphorsauren Salze, und die eine Hälfte der Säure ist mit dem Natron, die andere mit dem Ammoniak verbunden.

100 Theile Rückstand von geglühtem arseniksauren Natron-Ammoniak waren nach einem Versuche mit 76,47, nach einem anderen mit 74,53, oder im Mittel mit 75,50 Theilen Wasser und Ammoniak verbunden gewesen.

100 Theile saures arseniksaures Natron, das als Rückstand bei dem Glühen erhalten wurde, enthielt 78,66 Theile Säure; die Hälfte davon war mit dem Ammoniak verbunden. 39,33 Theile Säure verbinden sich mit 11,72 Theilen Ammoniak, um neutrales arseniksaures Ammoniak zu bilden. Also sind 111,72 Theile des Doppelsalzes mit 63,78 Theilen Wasser verbunden. 111,72 Theile des Doppelsalzes enthalten 21,34 Theile Natron, und dieses enthält 5,459 Theile Sauerstoff. 63,84 Theile Wasser enthalten 56,73 Theile Sauerstoff.

$$5{,}459 : 56{,}73 = 1 : 10{,}4,$$

folglich enthält dieses Doppelsalz 10 Proportionen Wasser und ist nach Professor Berzelius' Atomgewichten in 100 Theilen aus

35,04 Theilen arseniksaurem Natron,
29,51 „ „ Ammoniak und
35,45 „ Wasser zusammengesetzt.

100 Theile Rückstand von geglühtem phosphorsauren Natron-Ammoniak waren bei einem Versuche mit 105,3 Ammoniak und Wasser verbunden gewesen. Dieser Rückstand war saures phosphorsaures Natron, das in 100 Theilen 69,54 Theile Phosphorsäure enthielt, wovon im Doppelsalz 34,77 Theile mit 16,70 Theilen Ammoniak verbunden waren. Solchergestalt nehmen 116,70 Theile Doppelsalz 88,6 Theile Wasser auf. Diese enthalten 78,8 Theile Sauerstoff, und 116,70 Theile des Doppelsalzes enthalten 30,46 Theile Natron, die 7,792 Theile Sauerstoff enthalten.

$$7{,}792 : 78{,}76 = 1 : 10{,}1.$$

Dieses Doppelsalz enthält folglich 10 Proportionen Wasser und besteht nach Professor Berzelius' Atomgewichten in 100 Theilen aus

31,95 Theilen phosphorsaurem Natron,
25,19 „ „ Ammoniak und
42,86 „ Wasser.

Die Flächen der Krystalle und deren Lage. (Siehe Taf. II.)

Die Grundform, ein schiefes Prisma mit Rhomboidbasen (Fig. 23) kommt nicht allein, sondern gewöhnlich mit den Flächen d und f vor. Die Neigung der Seitenflächen wäre nach einem Mittel der Messung beider Salze = 38° 44′. Aus der Neigung zwischen P und d, sowie zwischen f und d fand ich das Verhältniss zwischen den Kotangenten dieser Winkel wie 1 : 3. Die Fläche f hatte, nach dem Mittel mehrerer

Messungen zu P eine Neigung von 144° 34′; daraus folgt, dass die Neigung der Fläche P zur Achse = 80° 42½′ und die Neigung der Fläche f zur Achse = 63° 51½′ ist.

Die Flächen t (Fig. 26 und 27) stumpfen die scharfen Endkanten des Prismas ab, und die Kanten, welche sie mit f bilden, sind mit denjenigen parallel, die f mit den Seitenflächen bildet.

Die Fläche d (Fig. 24) ist die gerade Abstumpfung der scharfen Seitenkante.

Die Flächen n (Fig. 26 und 27) sind Abstumpfungen der stumpfen Endkanten des Prismas und bilden mit t Kanten, die mit der Ebene parallel sind, die durch die Ecken E des Prismas geht.

Die Fläche g (Fig. 26 und 27) bildet mit den Flächen n Kanten, die mit den Kanten parallel sind, die sie mit den Seitenflächen schon bildet.

Die Fläche x (Fig. 25) ist nicht durch ihre Lage gegeben, ihre Neigung gegen f fand ich durch Messung = 157° 24′. Nehmen wir diesen Winkel zu 157° 16½′ an, so ist seine Neigung gegen die Achse = 41° 8′ und die Cotangente dieses Winkels zur Cotangente der Neigung von P zur Achse = 7 : 1. Durch eine andere Messung fand ich x zu d = 138° 42′.

Die Fläche k (Fig. 25) ist ebenfalls nicht durch ihre Lage bestimmt. Ihre Neigung zu d fand ich durch Messung = 145° 43′. Nehmen wir dieselbe zu 145° 49′ an, so neigt sich k gegen die Achse unter 35° 11′, und die Cotangente dieses Winkels verhält sich zur Cotangente des Winkels P zur Achse = 1 : 9.

Die Fläche h neigt sich zu h″ nach Messung unter 91° 38′. Nehmen wir diesen Winkel zu 91° 24′ an, so verhält sich tang ½ (h : h″) : tang ½ (M′ : M″) = 4 : 1.

Die bei diesen Salzen vorkommenden Flächen und deren Zeichen sind folgende:

$$M \quad \underset{f}{\overset{\frac{1}{2}}{A}} \quad \underset{x}{\overset{\frac{1}{4}}{A}} \quad \underset{g}{\overset{\frac{1}{2}}{O}} \quad \underset{k}{\overset{\frac{1}{4}}{O}} \quad \underset{n}{\overset{\frac{1}{2}}{D}} \quad \underset{t}{\overset{\frac{1}{2}}{B}} \quad \underset{d}{{}^{1}H^{1}} \quad \underset{h}{{}^{\frac{5}{3}}H^{\frac{5}{3}}}$$

Diese Salze finden sich nur in prismatischer Form, wobei M die Seitenflächen des Prismas bildet. Das Verhältniss der Cotangente der Endflächen ist eine arithmetische Progression; sie verhalten sich nämlich wie 1 : 3 : 5 : 7 : 9; eine solche Proportion findet sich bei vielen Salzen, doch ist sie durchaus kein Gesetz. Bei dem neutralen phosphorsauren und arseniksauren Ammoniak ist das Verhältniss z. B. wie 1 : 2½ : 6, und bei dem neutralen arseniksauren und phosphorsauren Natron findet sich das vorgenannte Verhältniss ebenso wenig.

Die Neigung der Flächen.

	P : Achse	= 80° 42½′
	P : d	= 99° 17½′
	f : Achse	= 63° 51½′
	f : d	= 116° 8½′
	P : M′ u. M″	= 93° 4′
	P : f	= 144° 34′
	P : t	= 134° 31′
	t : t	= 96° 24′
die Kante zwischen	t u. t : Achse	= 80° 42½′
„ „ „	t u. t : d	= 99° 17½
	t : M′ u. M″	= 132° 25′
die Kante zwischen	n u. n : Achse	= 63° 51½′
„ „ „	n u. n : d	= 116° 8½′
	P : n	= 137° 16′
	n : n	= 100° 14′
	n : M′ u. M″	= 135° 48′
	f : M‴ u. M⁗	= 98° 24′
	n : g	= 138° 21′
	t : f	= 135° 14½′
	M : M′	= 38° 44′
	M : d	= 109° 22′
	h : h	= 91° 24′
	h : d	= 135° 42′
	g : Achse	= 50° 43′
	g : d	= 129° 17′
	g : P	= 150° ½′
	g : M	= 102° 7′
	x : Achse	= 41° 8′
	x : d	= 138° 52′
	x : f	= 157° 16½′
	x : M	= 104° 28′
	x : h	= 122° 37′
	k : Achse	= 34° 11′
	k : h	= 145° 49′
	k : g	= 163° 28′
	k : M	= 105° 55′
	k : h	= 126° 18′

Neutrales arseniksaures und phosphorsaures Bleioxyd.

Beide Salze kommen in der Natur schön krystallisirt vor. Das phosphorsaure Bleioxyd enthält gewöhnlich etwas salzsaures Bleioxyd. Das Verhalten sowohl des arseniksauren wie des phosphorsauren Bleioxydes vor dem Löthrohre giebt den Sättigungsgrad an, den diese Salze besitzen, ich meine nämlich die leichte Schmelzbarkeit und die Krystallisirung während der Abkühlung, wodurch man sie sofort von den basischen Salzen unterscheidet. Das arseniksaure Bleioxyd von Johann Georgenstadt in Sachsen enthält nach Professor Berzelius' Untersuchung (siehe Om Blåsrörets användande i Chemien m. m. von J. Berzelius [Ueber die Anwendung des Löthrohrs in der Chemie u. s. w.], S. 150) keine Phosphorsäure. Ich habe zu meinen Messungen Krystalle von demselben Stück angewendet, mit welchem Professor Berzelius seine Versuche anstellte. Beide Salze enthalten kein Krystallwasser, und der Sauerstoff in der Base verhält sich zum Sauerstoff in der Säure wie 2 : 5. Sie bestehen also in 100 Theilen

das arseniksaure aus	65,94	Theilen	Bleioxyd und
	34,06	„	Arseniksäure, und
das phosphorsaure aus	75,76	„	Bleioxyd und
	24,24	„	Phosphorsäure.

Die Analysen verschiedener Mischungen von arseniksaurem und phosphorsaurem Bleioxyd zeigen das Verhältniss, welches ich in meiner vorigen Abhandlung angeführt habe, nämlich, dass Körper von gleicher Krystallform in jeder beliebigen Proportion zusammen krystallisiren.

Die Analysen, die wir von anderen in der Natur vorkommenden phosphorsauren und arseniksauren Salzen haben, zeigen, dass das arseniksaure Salz, z. B. von Kupferoxyd oder Eisenoxyd, dem phosphorsauren Salze derselben Basis nicht proportional und es also natürlich ist, dass diese Salze eine verschiedene Krystallform haben. Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, diese natürlichen phosphorsauren und arseniksauren Salze im Zusammenhang zu untersuchen.

Die Flächen der Krystalle und deren Neigung.

Das arseniksaure Bleioxyd von Johann Georgenstadt ist in Mineraliensammlungen nicht selten. Die Krystalle, welche ich zur Untersuchung hatte, waren völlig ausreichend, um ihre Uebereinstimmung mit dem phosphorsauren Salze festzustellen, obschon die Flächen nicht gross und schön genug waren, um ihre Neigung zu einander zu bestimmen, was man wohl im Stande wäre, bei diesem Minerale auszuführen, das oft in ausgezeichnet schönen Krystallen vorkommt. Der blätterige

Bruch längs der Seitenflächen des sechsseitigen Prismas und der Endfläche war ziemlich deutlich. Alle Seitenkanten des Prismas waren abgestumpft, und an Stelle der Endkanten fanden sich drei Reihen von Ebenen, so dass sich dort alle von Haüy an dem phosphorsauren Bleioxyd beobachteten Flächen zugleich mit noch einer Abstumpfung der Endkante nachweisen liessen. Ueber die Winkel und Flächen siehe Haüys Traité de Minéralogie. Tome III, P. 490, Fig. 59—63. Tableau comparatif, P. 92 und 249.

Saures phosphorsaures und arseniksaures Natron.

Man erhält beide Salze, wenn man eine Lösung der neutralen Salze so lange mit den Säuren versetzt, bis kein Chlorbarium mehr niedergeschlagen wird. Beide Salze sind leicht löslich in Wasser; die Lösungen müssen also ziemlich konzentrirt sein, ehe sie krystallisiren, und es ist lange Zeit erforderlich ehe man grosse Krystalle erhält. Die Lösung der Krystalle dieser Salze verhält sich zu Lösungen der Salze der Erdarten und der Metalloxyde ganz wie die anderen sauren arseniksauren und phosphorsauren Salze.

1,599 g wasserfreies saures arseniksaures Natron wurden mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und das arseniksaure Blei durch Filtrirung davon abgeschieden. Das im Ueberschuss zugesetzte Bleioxyd wurde nachher mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und das kohlensaure Blei auf ein Filtrum genommen. Die Flüssigkeit wurde hierauf abgedampft und geglüht; sie gab 0,584 kohlensaures Natron, die 3,514 Natron entsprechen; folglich enthalten nach diesem Versuche 100 Theile saures arseniksaures Natron 21,95 Theile Natron.

0,8815 wasserfreies saures arseniksaures Natron gaben nach ganz gleicher Behandlung, 0,299 kohlensaures Natron. Diese enthielten 0,1799 Natron, also enthalten nach diesem Versuche 100 Theile saures arseniksaures Natron 20,42 Natron.

Nach Professor Berzelius' Atomgewichten besteht saures arseniksaures Natron, in welchem der Sauerstoff der Basis sich zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 5 verhält, aus

78,66 Theilen Arseniksäure und
21,34 „ Natron.

Da die Menge des Natrons, die ich bei zwei Versuchen erhielt, nahe mit dieser übereinstimmt, und da dieses Salz sich im Uebrigen wie ein saures arseniksaures Salz verhält, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass es den Sättigungsgrad besitzt, den die letztgenannten Salze haben.

1,404 g verloren beim Glühen 0,280 Wasser, folglich nehmen 100 Theile saures arseniksaures Natron 24,91 Theile Wasser auf. 2,019 g verloren beim Glühen 0,394 Wasser, folglich nehmen 100 Theile saures arseniksaures Natron 24,25 Theile Wasser auf, oder nach dem Mittel dieser beiden Versuche 24,58 Theile.

100 Theile saures arseniksaures Natron enthalten 21,34 Natron und diese 5,459 Sauerstoff. 24,58 Wasser enthalten 21,86 Sauerstoff.

$$5{,}459 : 21{,}86 = 1 : 4{,}004.$$

Dieses Salz enthält folglich 4 Proportionen Wasser und besteht nach Professor Berzelius' Atomgewichten aus

63,16 Theilen Arseniksäure,
17,13 „ Natron,
19,71 „ Wasser.

1,0975 geglühtes saures phosphorsaures Natron wurden mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und das phosphorsaure Blei auf ein Filtrum abgeschieden. Das im Ueberschuss zugesetzte essigsaure Bleioxyd wurde mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und das kohlensaure Bleioxyd auf ein Filter genommen. Die Flüssigkeit wurde abgedampft und geglüht; sie gab 0,570 g kohlensaures Natron, die 34,30 g Natron entsprechen. 100 Theile saures phosphorsaures Natron enthalten folglich nach diesem Versuch 31,25 Natron.

0,377 Theile saures phosphorsaures Natron gaben in gleicher Weise behandelt 0,187 Theile kohlensaures Natron, welche 0,126 Theile Natron enthalten; folglich enthalten 100 Theile saures phosphorsaures Natron nach diesem Versuche 29,86 Theile Natron.

Saures phosphorsaures Natron, in welchem der Sauerstoff in der Basis sich zum Sauerstoff in der Säure wie 1 : 5 verhält, besteht nach Professor Berzelius' Atomgewichten in 100 Theilen aus

69,54 Theilen Phosphorsäure und
30,46 „ Natron.

Die Menge Natron, die ich bei zwei Versuchen erhalten habe, stimmt also mit diesen überein; und da im Uebrigen saures phosphorsaures Natron sich ganz ebenso wie die übrigen phosphorsauren Salze verhält, so unterliegt es keinem Zweifel, dass dieses Salz den gleichen Sättigungsgrad wie das arseniksaure Salz besitzt.

0,828 Theile saures phosphorsaures Natron verloren beim Glühen 0,218, und 1,4915 Theile verloren 0,390, folglich nehmen 100 Theile

nach dem ersten Versuch . .	35,73	Theile
und nach dem zweiten . . .	35,41	„
also im Mittel	35,57	Theile Wasser auf.

0,676 Theile an der Luft getrocknete, nicht zerriebene Krystalle verloren durch Glühen 0,181 und 0,603 Theile 0,162 Theile Wasser; also nehmen nach dem ersten Versuche 100 Theile saures phosphorsaures Natron 36,56 und nach dem zweiten Versuche 36,74 Theile Wasser auf. Der Unterschied in dem Ergebniss dieser beiden Versuche rührt davon her, dass bei dem letzteren trotz des Trocknens das Decrepitationswasser zwischen den Lamellen verblieb, weil das Salz vorher nicht zu Pulver zerrieben worden war. 100 Theile saures phosphorsaures Natron enthalten 30,46 Theile Natron und diese 7,792 Theile Sauerstoff, 35,57 Theile Wasser enthalten 31,636 Theile Sauerstoff.

$$7{,}792 : 31{,}636 = 1 : 4{,}060.$$

In saurem phosphorsauren Natron verhält sich mithin der Sauerstoff in der Basis zum Sauerstoff in der Säure wie 1 : 4, und dieses Salz besteht nach Professor Berzelius' Atomgewichten aus

51,49	Theilen	Phosphorsäure,
22,56	„	Natron und
25,95	„	Wasser.

Aus diesen Versuchen und aus vielen anderen, die ich nicht angeführt habe, ergiebt sich unstreitig, dass beide Salze einen gleichen Sättigungsgrad besitzen und mit gleichen Proportionen Krystallwasser verbunden sind, dass das Krystallsystem aber ganz verschieden ist.

Zum arseniksauren Salze gehört die Form in Fig. 32 bis 34 und zum phosphorsauren Salze die Form in Fig. 35 bis 38.

Während ich noch nach einer Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung suchte, gelang es mir mehrere Male, bei der Umkrystallisirung des phosphorsauren Salzes Krystalle zu erhalten, welche die Form des sauren arseniksauren Salzes hatten. Da ich bestimmt wusste, dass zwischen den beiden Salzen kein Unterschied existirte, setzte ich die Untersuchung dieses Phänomens fort, und mehrere Male krystallisirte die ganze Lösung des sauren phosphorsauren Salzes in der Form des arseniksauren Salzes.

Die Flächen, die Ausbildung des Krystallisationssystems und die Winkel waren ganz dieselben wie bei dem sauren arseniksauren Salze. Der Luft ausgesetzt, verloren die Krystalle bald ihre spiegelnden Flächen.

1,578 g von diesen Krystallen gaben 0,420 Wasser; 100 Theile waren also mit 36,27 Theilen Wasser verbunden gewesen, und 1,156 g gaben, in der voraus angeführten Weise behandelt, 0,563 g kohlensaures Natron, die 0,33875 g Natron entsprechen; das Salz enthält folglich 29,30 Theile Natron. Dieses Salz ist also ganz ebenso zusammengesetzt wie das vorige und wie das arseniksaure, mit welchem es dieselbe Krystallisation hat. Die Säure enthält fünfmal so viel Sauerstoff wie die Basis, und das Wasser viermal so viel.

Wurden diese Krystalle, nachdem sie getrocknet und von der anhaftenden Mutterlauge befreit worden waren, in Wasser aufgelöst, so krystallisirten sie wieder in der gewöhnlichen Form des sauren phosphorsauren Natrons, und wenn ich die Lösung einige Zeit stehen liess, so krystallisirte sie ganz und gar ohne Rückstand in der genannten Form; hieraus folgt, dass beide Krystalle dasselbe Salz enthalten.

Die Flächen des sauren phosphorsauren und arseniksauren Salzes und deren Lage. (Siehe Taf. II.)

Die Grundform (Fig. 32) kommt nicht vor, sondern gewöhnlich das Prisma (Fig. 34). Die Fläche P ist gewöhnlich die bedeutendste, die Flächen n fehlen aber nie. Die Neigung der Flächen M war nach dem Mittel mehrerer Messungen bei beiden Salzen = 78° 30′ und die Neigung von P zu P = 126° 53′.

Die Flächen n (Fig. 34) stehen gerade auf den Seitenflächen, und die Kanten, welche sie mit P bilden, sind mit der geneigten Diagonale dieser Fläche parallel.

Die Kanten, welche die Fläche b mit den Seitenflächen bildet, sind mit der Kante parallel, die sie mit den Flächen n bildet. Die Kante, welche sie mit P bilden, ist mit der Kante parallel, die P mit P macht.

Ausser diesen Flächen kommen bei diesen Salzen noch vier andere vor, die Kanten mit den Flächen n bilden, welche mit den Kanten parallel sind, die diese Flächen mit P bilden.

Folgende Flächen mit ihren Zeichen kommen bei diesen Salzen vor:

$$P \quad M \quad \underset{b}{\overset{3}{I}} \quad \underset{n}{\underset{1}{A}}$$

Die Winkel der Flächen.

P : P′	= 126° 53′
P : u	= 116° 34′
n′ : n‴ & n″ : n⁗	= 103° 22′
n′ : n″	= 122° 36′
r : r	= 117° 4′
n″ : n‴ & n′ : n⁗	= 133° 48′
n : M	= 128° 18′
P : M	= 106° 26′
b : b	= 90°
b : u	= 135°
b : M	= 116° 35′
b : P	= 161° 34′
b : n	= 146° 19′

Die Flächen und deren Lage bei den anderen Formen von saurem phosphorsauren Natron. (Siehe Taf. II.)

Die Grundform, welche recht oft vorkommt, ist ein gerades Prisma mit Rhomboidbasen. M′ hat zu M″ (Fig. 35) nach dem Mittel mehrerer Messungen, eine Neigung von 93° 54′.

Die Fläche f ist eine gerade Decrescenz der Achse A; sie neigt sich gegen P = 134° 18′.

d ist die gerade Abstumpfung der stumpfen Seitenkante.

Die Flächen n stumpfen die Endkanten des Prismas ab und bilden mit der Fläche f Kanten, die mit der geneigten Diagonale dieser Fläche parallel sind.

s schneidet die Kanten zwischen f und d ab. Sie neigt sich gegen P unter einem Winkel von 144° 54′.

t stumpft die Kanten zwischen n und M ab und bildet mit s Kanten, die mit der geneigten Diagonale dieser Fläche parallel sind.

Ausser diesen Flächen kommt noch eine Abstumpfung der Kanten vor, die s mit den Seitenflächen bildet; ich habe dieselbe nicht näher bestimmt. Die Fläche s kommt gewöhnlich etwas gekrümmt vor.

Folgende sind die Flächen und deren Zeichen:

$$\mathrm{P\ M\ \underset{f}{\overset{2}{\mathring{A}}}\ \underset{n}{\overset{2}{\mathring{B}}}\ \underset{s}{\overset{1}{\mathring{A}}}\ \underset{t}{\overset{1}{\mathring{B}}}\ \underset{d}{{}^1H^1}}$$

Die Neigung der Flächen.

M : M	=	93° 54′
M : P	=	90°
M : d	=	136° 57′
P : d	=	90°
n : P	=	125° 25½′
n′ : n‴	=	70° 51′
n : M	=	144° 34½′
f : f	=	88° 36′
f : P	=	134° 18′
f : d	=	135° 42′
s′ : s″	=	109° 48′
s : P	=	144° 54′
s : M	=	125° 6′
s : n	=	160° 31½′
t : P	=	152° 52½′
t : M	=	117° 7½′
t′ : t‴	=	125° 45′

Anmerkungen.

Ich habe viele Versuche angestellt und sie dann mit grosser Sorgfalt wiederholt, um einen Unterschied zwischen diesen Salzen zu finden, weil diese Erscheinung gänzlich der Theorie widersprach, der ich voraus gehuldigt hatte, und auch derjenigen, für die bis auf einige Ausnahmen alle die Erfahrung spricht, welche die Mineralogen bisher gewonnen haben. Ich habe nur einige von diesen Versuchen angeführt, die aber hinreichen, um diese Thatsache zu beweisen. Es ist demnach festgestellt: **dass ein und derselbe Körper, der aus denselben Stoffen nach denselben Proportionen zusammengesetzt ist, zwei verschiedene Formen annehmen kann,** was auf noch unbekannten Umständen beruht. Nach der Atomentheorie kann man diese Erscheinung leicht verstehen. Verschiedene Formen sollen nämlich entstehen, je nachdem die Lagen der Atome zueinander verändert werden, die Anzahl der besonderen Formen aber, die nach der Annahme einer solchen Ansicht sich zeigen könnten, verbleibt eine ganz beschränkte.

Keine Erscheinung steht allein innerhalb des Gebietes der Physik, und das Gesetz, welches wir hier gefunden haben, kann man auf die gesammten Krystallbildungen ausdehnen. Dieselbe Erscheinung, die sich hier bei einem Salze zeigt, muss auch bei den Oxyden eintreffen können, und dieses stimmt mit dem überein, was ich bereits im Anfange dieser Abhandlung gesagt habe, nämlich, dass verschiedene chemische Verbindungen, nach denselben Verhältnissen gebildet, sich in mehrere grosse Abtheilungen von isomorphen Körpern sondern, d. h. in solche, welche eine gleiche Krystallform haben. Die Ursache, weshalb diese Abtheilungen stets die ihrer Klasse angehörige Krystallisationsform beibehalten, ist dieselbe, aus welcher das saure phosphorsaure und saure arseniksaure Natron gewöhnlich verschiedene Krystallformen annehmen. Sie liegt nämlich in der verschiedenen Stellung, welche die Atome zueinander haben.

Ich würde Unrecht thun, diese Ansicht aufzustellen, ohne sie stützen zu können. In meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand habe ich zu zeigen versucht, und ich beabsichtige, es künftig durch mehrere Beispiele zu bekräftigen, dass Kalkerde, Bittererde, Manganoxydul, Eisenoxydul, Kupferoxyd, Zinkoxyd, Kobaltoxyd und Nickeloxyd zu einer Abtheilung gehören, und dass innerhalb derselben 1 Atom Metall mit 2 Atomen Sauerstoff vereinigt ist. Dieses

hatte Professor Berzelius aus chemischen Gründen schon lange vorher angenommen; dieselben chemischen Ursachen machten es zu einer Nothwendigkeit, dass er 2 Atome Sauerstoff auf 1 Atom Metall auch im Bleioxyd, im Strontian und in der Baryterde annahm. Es ist bekannt, dass die Krystallisation der Salze der einen Klasse von der Krystallisation der Salze der anderen Klasse ganz verschieden ist. Man braucht, um sich davon zu überzeugen, nur die Reihen von kohlensauren und schwefelsauren Salzen beider Klassen zu vergleichen, welche in der Natur vorkommen.

Die Krystallisation der beiden Klassen würde also nur durch die Lage der 2 Atome Sauerstoff gegen das eine Atom Metall zu unterscheiden sein, und dass dieses sich so verhält, will ich jetzt beweisen.

Die vielen Untersuchungen des Arragonits, welche so ausgezeichnete Physiker, Mineralogen und Chemiker unseres Zeitalters beschäftigt haben, wurden mit dem Ergebniss abgeschlossen, dass seine Krystallisation gänzlich von derjenigen des Kalkspathes verschieden ist und dass die Zusammensetzung keinen wesentlichen Unterschied zeigt.

Die Krystallisation des Kalkspathes gehörte der einen Reihe an; wir wollen nun nachsehen, ob diejenige des Arragonits der anderen angehört.

Zuerst sind nach Haüy die Ausbildung der abgeleiteten Flächen und auch die Form des kohlensauren Bleioxyds und des Arragonits, unter welcher sie gewöhnlich vorkommen, völlig gleich, und vergleicht man hiermit Fuchs' Beschreibung des kohlensauren Strontians, so ist es klar, dass bei allen diesen drei Körpern die Anzahl und Lage der Flächen sowie die Ausbildung des Krystallsystems im Allgemeinen ganz gleich sind. Vergleicht man ferner die Reihe der Zwillingskrystalle des Arragonits mit denjenigen des kohlensauren Bleies und des Strontians, so findet man, dass diese drei Körper einander vollständig gleich sind.

Die Grundform des Arragonits ist nach Haüy ein rectanguläres Oktaëder, in welchem P sich gegen P 109° 21′ und M gegen M 64° 4′ neigt.*)

Die Grundform des kohlensauren Bleies ist nach demselben Forscher ein rectanguläres Oktaëder, in welchem P sich gegen P unter einem Winkel von 109° 30′ und M gegen M unter einem Winkel von 62° 56′ neigt.**)

*) Haüys Tableau comparatif, S. 6, Fig. 2. Vergl. auch Taf. 2, Fig. 32.
**) Ibidem. S. 81, Fig. 9 oder Taf. 2, Fig. 32.

Die Grundform des kohlensauren Strontians ist nach Fuchs' Beschreibung ein rectanguläres Oktaëder, in welchem P sich gegen P = 109° — 111° und M gegen M = 62° neigt.*)

Folglich verhält sich der Arragonit zum kohlensauren Strontian und kohlensauren Blei wie der Kalkspath zum Bitterspath und dem kohlensauren Eisen oder wie das arseniksaure Ammoniak zum phosphorsauren; und aus demselben Grunde, aus welchem ich die Arseniksäure und die Phosphorsäure als isomorph betrachte, sehe ich mich genöthigt, auch die Kalkerde im Arragonit als isomorph mit dem Bleioxyd und der Strontianerde anzusehen.

Da dieses, was ich in einer anderen Abhandlung durch mehrere Beispiele zeigen und weitläufiger darthun werde, auf alle isomorphen Körper anwendbar ist, so ist das allgemeine Gesetz für den Zusammenhang der Krystallographie mit der chemischen Zusammensetzung folgendes: **Eine gleiche Anzahl Atome, wenn sie in gleicher Weise verbunden sind, bringen gleiche Krystallformen hervor, und die Krystallform beruht nicht auf der Natur der Atome, sondern auf deren Anzahl und Verbindungsweise.**

Welche Modifikationen dieser Satz im Uebrigen durch die kleinen Variationen erleiden kann, die wir in dem Obigen zwischen den neutralen Ammoniaksalzen von Arseniksäure und Phosphorsäure, zwischen Kalkspath und Bitterspath, kohlensaurem Strontian und Arragonit u. s. w. gefunden haben, muss ich einstweilen weiteren Untersuchungen überlassen.

Ueber diese Abhandlung äussert sich B. J. 1822, S. 67—74:

Haüy hat als das am meisten entscheidende distinctive Kennzeichen eines Minerals seine primitive Krystallform aufgestellt und ging dabei von der Annahme aus, dass gleiche Grundformen gleiche Zusammensetzung voraussetzen, d. h. dieselben Elemente verbunden in denselben Verhältnissen, in allen den Fällen, wo diese Grundform nicht eine von den sechs sogenannten regulären ist, welche verschiedenen Verbindungen gemeinschaftlich zukommen können. ...

Doktor Mitscherlich in Berlin hat gefunden, dass dieser Satz Haüys nicht richtig ist; er hat gezeigt, dass Körper von verschiedener Zusammensetzung eine gleiche Krystallform annehmen können, und dass diese gleiche Krystallform zwar wohl ein ähnliches inneres Verhältniss zwischen den Elementen bezeichnet, nicht aber dasselbe Element. ...

Die Meinung Haüys ist mithin vollständig widerlegt. Man darf aber nicht erwarten, dass ein ergrauter Naturforscher, gegen das Ende einer ehrenvollen Laufbahn, ohne allen Widerstand, ohne allen Versuch einer Vertheidigung, einen Satz sollte aufgeben, dessen Aufklärung er mit Unrecht als die wichtigste seiner Entdeckungen ansah; dieses wäre vielleicht mehr, als man von einem Menschen mit Recht fordern kann. Er hat sich daher gegen die Resultate der

*) Schweiggers Journal, V, 19, S. 113.

Versuche Mitscherlichs erklärt, Gegenbeweise zu finden sich bemüht, die er aus der Mineralogie entlehnte, deren chemischen Werth er aber nicht recht verstand, und er hat endlich eine Zuflucht zu der Möglichkeit genommen, dass das Resultat von künstlichen Operationen nicht gleichartig sei mit dem Resultat der Prozesse, welche bei der Konsolidirung des Erdballs stattgefunden haben. Er hat dabei die Gesetze mit den Umständen verwechselt. Die ersteren sind überall dieselben, Alles, was in der Natur auf ihnen beruht, ist unveränderlich dasselbe, während dasjenige, was auf den letzteren beruht, unendlich variiren kann.

Mitscherlich dehnte seine Untersuchungnn noch weiter aus. Die acht soeben angeführten Basen, Kalk, Bittererde, Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd und Kupferoxyd machen eine besondere Gruppe von gleich krystallisirenden Körpern aus; Baryt, Strontian und Bleioxyd bilden eine andere; Eisenoxyd, Manganoxyd und Thonerde eine dritte u. s. w. Die Körper, welche zu derselben Gruppe gehören, nennt er isomorphe. Die Entdeckung Mitscherlichs greift tief in die Theorie der Chemie ein, und es ist unmöglich in diesem Augenblick vorauszusehen, welche Aufschlüsse sie noch mit der Zeit geben werde. Diese Art von Untersuchung gehört zu den genauesten, schwersten und am meisten zeitraubenden, und ihre Durchführung durch den ganzen Bezirk der unorganischen Chemie dürfte das Vermögen von mehr als einem Menschen in Anspruch nehmen, und fordert von der Chemie, Physik und Mathematik gemeinschaftlichen Beitritt, um vollendet zu werden. Die Früchte derselben haben sich für die Mineralogie sogleich gezeigt, ich habe sie deswegen hier angeführt und will nun mit ein Paar Beispielen ihre Anwendung in dieser Wissenschaft zeigen.

Unter dem Namen von Pyroxen und Amphibol hat Haüy vermöge des von ihm aufgestellten, oben erwähnten, distinktiven Charakters eine Menge in Absicht auf Farbe, Härte, spezifisches Gewicht und chemische Zusammensetzung verschiedene, aber in Absicht auf Krystallform gleiche Mineralien zusammengestellt. Die Pyroxene wurden von Rose, Nordensköld und Trolle-Wachtmeister untersucht, und unter diesen hat besonders Rose eine grosse Anzahl Pyroxene miteinander verglichen. In einer in dem letzteren Heft der Abhandlung der Königlich Wissenschaftlichen Akademie für das Jahr 1820 befindlichen Abhandlung hat er gezeigt, dass sie nach Mitscherlichs Ansichten alle Bisilicate von vier isomorphen Basen, Kalk, Bittererde, Eisenoxydul und Manganoxydul, sind, dass diese Bisilicate in denselben in mehreren verschiedenen Verhältnissen gemengt sich finden, oft eben so ohne eine Anzeige von bestimmten Proportionen, wie da, wo die schwefelsauren Salze derselben Basen bei den Versuchen Mitscherlichs in gleichen Formen zusammen krystallisirten. Der Mangankiesel von Långbanshytta und der Hedenbergit von Tunaberg haben das krystallinische Gefüge des Pyroxens ebenso gut als der Sahlit von Sahla und der Malacolit von Tjötten, ungeachtet der erste ein Bisilicat von Manganoxydul und Kalk, der zweite ein Bisilicat von Kalk und Eisenoxydul, und die beiden letzten Bisilicate von Kalk und Bittererde sind.

Alle die Schwierigkeiten, welche aus dem Widerspruch zwischen dem von Haüy angenommenen distinktiven Charakter und der chemischen Analyse bei diesen Mineralien entstanden, sind mithin durch die Anwendung der Entdeckung Mitscherlichs auf die Mineralogie gehoben, der innere Zusammenhang dabei ist an den Tag gelegt, und die Wissenschaft in Harmonie mit sich selbst gebracht.

Ich habe die Akademie lange mit dem Bericht über die Entdeckung Mitscherlichs und ihre Anwendung in der Mineralogie aufgehalten, weil ich sie für die wichtigste ansehe, die seit der Lehre von den chemischen Proportionen gemacht wurde, welche ihrer nothwendig zu ihrer Entwickelung bedurften, und weil sie sozusagen das Aussehen der Mineralogie ganz verändern wird. Diese Wissenschaft eilt nun mit geflügelten Schritten ihrer Entwickelung entgegen, und lässt die blossen Naturhistoriker hinter sich zurück, welche sich in Beziehung auf die Mineralogie bald wie in einem verflossenen Zeitalter befinden werden.

Weiter sagt B. J. 1826, S. 180—183:

Mitscherlichs bekannte und in allen vorhergehenden Jahresberichten erwähnte Entdeckung über die isomorphen Verhältnisse krystallisirter Körper fährt fort auf das Studium der Mineralogie einen wesentlichen Einfluss zu haben. Wie allen Entdeckungen von grossem Werthe, und welche tief in die Wissenschaften eingreifen, hat es auch dieser nicht an Gegnern gefehlt. Der alte ehrwürdige Stifter der Krystallographie, Haüy, hörte erst mit dem Tode auf, jene zu bestreiten. Einige weniger bedeutende Zweifler treten noch in seine Fussstapfen. Den hauptsächlichsten Einwurf gegen Mitscherlichs Lehre hat man aus der Eigenschaft gewisser isomorpher Körper: zwar Krystalle von derselben Art, aber nicht mit vollkommen gleichen Winkeln, zu bilden, hergenommen. Mitscherlich widerlegt durch weitere Untersuchungen diesen Einwurf.

3.

Ueber das Verhältniss

der Krystallformen zu den chemischen Proportionen.

a. Ueber die künstliche Darstellung der Mineralien aus ihren Bestandtheilen.

Abhandl. d. Königl. Akad. d. Wissensch., Berlin 1822—1823, S. 25—41; ausserdem veröffentlicht in Ann. Chim. 24, 1823, S. 355—376; Brugn. Giorn. 7, 1824, S. 126—131; Edinb. J. of Sc. 2, 1825, S. 129—133; Karst. Arch. f. Bergbau 7, 1823, S. 235 (Auszug); im Auszug in Ann. Min. 9, 1824, S. 176—181; ein Auszug in B. J. 1825, S. 140—141 u. S. 249—250.

Ob das Urgebirge unserer Erde, deren Form einen flüssigen Zustand voraussetzt, in Wasser aufgelöst war, oder ob die Temperatur der Erde einst so hoch gewesen sei, dass die Bestandtheile des Urgebirges flüssig waren? Diese Frage hat man verschiedentlich beantwortet, und die Antwort durch Gründe unterstützt, wie die geologischen Beobachtungen und der Zustand der Untersuchungen der chemischen Verbindungen, welche unsere Urgebirge zusammensetzen, diese Gründe herbeiführten.

Neue Beobachtungen und die Entdeckung neuer Gesetze für diese Verbindungen müssen zugleich ein neues Feld zu Speculationen, zu Beobachtungen und Versuchen in der Geologie eröffnen. Von allen Entdeckungen unserer Zeit hat keine einen solchen Einfluss auf den Zustand der Mineralogie ausgeübt, als die Lehre von den bestimmten Verhältnissen, und insbesondere hat das Resultat von Berzelius' Untersuchungen — dass nämlich die chemischen Verbindungen, welche sich in der Natur finden, nach denselben Gesetzen zusammengesetzt sind, die er bei den künstlichen chemischen Verbindungen entdeckt hatte — den Standpunkt dieser Wissenschaft ganz verändert und ein neues System der Mineralogie nothwendig gemacht, wodurch die Mineralien ganz in die Reihe unserer übrigen chemischen Verbindungen treten. Und dass dies gegründet sei, zeigen auch die Gesetze der Krystallographie, die bei den künstlichen und natürlichen chemischen Verbindungen vollkommen dieselben sind.

Man hat jeder chemischen Spekulation, durch welche man versuchte, die Gesetze, welche die künstlichen chemischen Verbindungen bedingen, auch wieder in den Mineralien aufzufinden, den Vorwurf gemacht, dass die Chemie wohl die Mineralien in ihre Bestandtheile zerlegen könne; dass aber, bei der Bildung der natürlichen Verbindung, Kräfte der Natur thätig waren, die die Kunst nie wieder schaffen könne. Allein dieser Vorwurf ist unrichtig, denn die Kraft der chemischen Verwandtschaft, die bei unseren künstlichen Prozessen thätig ist, ist ebensowohl eine Kraft der Natur, als die Verwandtschaften, die die Zusammensetzung der natürlichen chemischen Verbindungen bedingen, und man hat bei diesem Vorwurf modifizirende Umtände mit Gesetzen verwechselt. Am leichtesten wird der Chemiker diesem Vorwurf entgehen, wenn er versucht, die Mineralien aus den Elementen, welche die Analyse gegeben hat, wieder zusammenzusetzen, und wenn er zeigen kann, dass diese künstlichen Verbindungen in allen ihren Eigenschaften vollkommen den natürlichen gleichen. Solche Versuche werden auch für die Geologie neue Resultate geben, wenn wir viele der Erscheinungen, welche bei der Bildung der Erde stattgefunden haben, noch einmal wiederholen und viele Beobachtungen anstellen können, die zu neuen Resultaten für die Geologie und zu neuen Spekulationen führen, und ihre Bestätigung durch geologische Beobachtungen erhalten können; man kann auf diese Weise versuchen, die Beobachtungen, die man im Grossen gemacht hat, im Kleinen zu wiederholen und zu bestätigen, und umgekehrt, die Beobachtungen, die man im Laboratorium gemacht hat, wird man in der Natur wieder aufsuchen können; und alle solche Beobachtungen sind von grossem Werthe, weil man, je nachdem man eine Ansicht verfolgt, die Versuche willkürlich einrichten und modifiziren kann.

Die Wichtigkeit solcher Versuche mag mich entschuldigen, wenn ich heute der Königlichen Akademie einige Resultate vorzulegen wage, die zwar hinreichend beweisen, dass man die Mineralien durch Kunst darstellen könne, aber noch weit davon entfernt sind, den Erwartungen zu entsprechen, die man von solchen Versuchen hegen darf, wenn sie einmal gelungen sind.

Berzelius hat in seinem chemischen System der Mineralogie gezeigt, dass der grösste Theil der chemischen Verbindungen, welche unsere Erde und insbesondere das Urgebirge zusammensetzen, unseren Salzen und Doppelsalzen analog sind; dass in diesen Verbindungen die Kieselerde, die Kohlensäure und das Eisenoxyd sich als Säuren verhalten; die Kieselerde verbindet sich mit der Alaunerde, dem Eisenoxyd, der Talkerde, dem Manganoxydul, Eisenoxydul, dem Kali und Natron, indem sie mit diesen Basen Salze und Doppelsalze in bestimmten Proportionen auf verschiedenen Stufen der Sättigung bildet; die Kohlensäure ist mit der Kalkerde und Talkerde verbunden, und das Eisenoxyd mit dem Eisenoxydul.

Bei den Versuchen, die ich erwähnt habe, muss es daher unser Zweck sein, das Verhalten der drei Säuren, insbesondere der Kieselerde, gegen diese Basen zu untersuchen. Glücklicherweise sind wir bei dieser Untersuchung noch durch einen anderen Umstand begünstigt; es beruht nämlich eine vollständige und gute Ausscheidung eines grossen Theils der Metalle auf dem Verhältnisse der Kieselerde zu den Basen, die ich genannt habe, auf den Graden der Sättigung, auf denen sich die Kieselerde mit diesen Basen verbinden kann, und auf der Intensität der Verwandtschaft, womit diese Basen sich mit der Kieselerde vereinigen, und im Allgemeinen auf den chemischen Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen. Der Hüttenmann muss, um seinen Zweck vollständig zu erreichen, je nachdem seine Erze verschieden sind, verschiedene chemische Verbindungen der Bestandtheile, die seine Erze zusammensetzen, hervorzubringen suchen, und zwar müssen diese Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt sein, welche er entweder durch die Auswahl der Erze oder dadurch bewirkt, dass er eine fremde Substanz zusetzt; die Schlacke, welche der Hüttenmann auf diese Weise erhält, sind gewöhnlich Mineralien, die man schon in der Natur gefunden hat, theils auch neue Spezies. Auf einer Reise in Schweden bemerkte ich zuerst in Fahlun, wo ich die Erze, die man verschmilzt, die Schlacke und die Operation des Ausschmelzens selbst untersuchte, um mir eine Ansicht des chemischen Prozesses beim Ausschmelzen des Kupfers zu erwerben, nicht allein einzelne ausgebildete Krystalle in den Schlacken, sondern ich fand auch, dass die ganze Masse der Schlacke ein krystallinisches Gefüge habe, und dass sowohl die Krystalle als auch

die Blätterdurchgänge der derben Schlacken, wenn sie bei einer und derselben Art des Prozesses hervorgebracht waren, wenn auch zu sehr verschiedenen Zeiten, sich fortdauernd gleich geblieben waren und gleich blieben. Die Untersuchung der krystallinischen Figur dieser Schlacken zeigte bald, dass die Krystallisation derselben zugleich die Krystallisation desjenigen Minerals ist, welches eine der Schlacke analoge Zusammensetzung hat. Ich habe bei den anderen Hüttenprozessen, die ich in Schweden gesehen habe, fast bei jedem verschiedene krystallisirte Verbindungen, die den natürlichen entsprechen, gefunden; so habe ich in Fahlun das Silicat und Bisilicat des Eisenoxyduls, in Garpenberg Glimmer, und Pyroxene an verschiedenen Orten gefunden, und zwar diese Körper ganz in derselben Krystallfigur und mit denselben physikalischen Eigenschaften, wie die ihnen entsprechenden Mineralien. Seit meiner Zurückkunft von Schweden habe ich diesen Gegenstand weiter verfolgt; ich habe verschiedene Produkte, die ich erhalten habe, analysirt, und die Analyse hat das, was das Aeussere zeigte, bestätigt; ich habe eine Reise zu verschiedenen Hütten in Deutschland gemacht und bin von meinen Freunden sehr bei dieser Untersuchung unterstützt worden, so dass ich schon jetzt über vierzig krystallographisch verschiedene Substanzen*), die durch Schmelzung hervorgebracht sind, besitze, wovon ein grosser Theil bekannte Mineralien sind; ein Theil davon neue Arten, die man noch nicht in der Natur gefunden hat.

Ich übergehe die Beschreibung und Aufzählung dieser einzelnen Arten und ziehe es vor, der Königlichen Akademie die Exemplare selbst vorzulegen.

Um jedoch das Verhältniss dieser Versuche und Untersuchungen zur Mineralogie, Geologie und Hüttenkunde zu zeigen, wähle ich zwei Körper aus, das Eisenoxydulsilicat und den Glimmer von Garpenberg, um an die Beschreibung der Eigenschaften, der Zusammensetzung und der Bildung dieser Körper eine ausführliche Auseinandersetzung dieses Verhältnisses knüpfen zu können.

*) z. B. das Subsilicat, und das Silicat des Eisenoxyduls, das Silicat des Eisenoxyduls und des Kalks, das der Talkerde und des Kalks (die primitive Form und die sekundären Flächen der Krystalle dieser Silicate sind die des Peridots), das Bisilicat des Eisenoxyduls, das des Kalks und Eisenoxyduls, die Bisilicate der Kalkerde und Talkerde, in welchen (ich besitze davon viele Exemplare von verschiedenen Hohöfen) die relative Menge der Kalkerde und Talkerde sehr verschieden ist; die primitive Figur und die sekundären Flächen der Krystalle dieser Bisilicate sind die des Pyroxens; ferner: das Trisilicat der Kalkerde, und das des Kalks und der Talkerde; ferner: Glimmer, Kupferoxydul, Kupferoxyd, Zinkoxyd, oxydirtes Eisen (ferroso-ferricum), Schwefeleisen, Schwefelzink, Schwefelblei, Arsenicknickel (Kupfernickel) und viele andere Substanzen in sehr gut ausgebildeten Krystallen.

Das Eisenoxydulsilicat. (Siehe Tafel III.)

Diese Verbindung, die beim Ausschmelzen des Kupfers und Frischen des Eisens von vieler Wichtigkeit ist, findet man sehr häufig in schönen und ausgebildeten Krystallen, und ich selbst besitze viele Exemplare und zwar von verschiedenen Orten. Ich habe einige Krystalle, die ich bis zur Grösse eines Viertelzolls besitze, zur Analyse ausgesucht; fein zerrieben und geschlämmt, werden sie leicht durch Salzsäure zersetzt; die Kieselerde bleibt unaufgelöst zurück, und die Auflösung enthält Eisenoxydul, denn sie giebt mit Ammoniak einen schwach grünen Niederschlag; die Krystalle vom Kupferschmelzen enthalten etwas mechanisch beigemengtes Schwefeleisen und Schwefelkupfer. Ich habe Krystalle von verschiedenen Orten analysirt nach der Methode, die Berzelius anwendet.

Die Krystalle vom Kupferprozess enthalten nach meiner Analyse, wenn ich das mechanisch eingeschlossene Schwefelkupfer und Schwefeleisen*) und einen kleinen Verlust abrechne, in 100 Theilen

69,07 Eisenoxydul,
30,93 Kieselerde.

Krystalle dagegen, welche sich beim Frischen des Eisens gebildet hatten, enthielten in 100 Theilen

67,24 Eisenoxydul,
31,16 Kieselerde,
0,65 Talkerde
―――――
99,05.

Ich habe noch verschiedene andere Krystalle, welche sich theils beim Kupferschmelzen, theils beim Frischen gebildet hatten, analysirt, die mir ganz dasselbe Resultat gegeben haben; einige Krystalle jedoch, die sich im Hohofen gebildet hatten, enthielten 12 pCt. Kalkerde; das Verhältniss der Kieselerde dagegen und des Eisenoxyduls war so, dass der Sauerstoff der Kalkerde und des Eisenoxyduls zusammengerechnet, eben soviel als der der Kieselerde betrug.

*) Wenn man eine Auflösung von Kupferoxyd und Eisenoxyd mit Ammoniak im Ueberschuss fällt, so fällt mit dem Eisenoxyd immer etwas Kupfer nieder, das sich durch Ammoniak nicht aus dem Eisenoxyde herausziehen lässt. Um es zu bestimmen, muss man das vom übrigen aufgelösten Kupfer getrennte und geglühte Eisenoxyd in Salzsäure auflösen, und durch die Auflösung eine Zeit lang Schwefelwasserstoff streichen lassen; das Eisenoxyd ändert sich in Eisenoxydul um, und mit dem dadurch ausgeschiedenen Schwefel fällt zugleich Schwefelkupfer nieder, das man dann leicht bestimmen kann; es betrug bei dieser Schlacke kaum ½ pCt.

Aus diesen Analysen folgt, dass die Substanzen, welche die krystallinische Figur dieser Verbindung zeigen, Silicate von Eisenoxydul sind, wenn man nämlich nach der Natur des Prozesses keine andere, dem Eisenoxydul isomorphe Basis erwarten kann; ferner folgt daraus, dass in dieser Verbindung der Sauerstoff in der Kieselerde, dem Sauerstoff im Eisenoxydul gleich ist. Wenn man nach diesem Verhältniss die Zusammensetzung dieser Substanz berechnet, so enthält sie in 100 Theilen

31,16 Kieselerde,
68,84 Eisenoxydul.

Die Schlacke, die sich beim Ausschmelzen des berühmten Oesterby-Eisens bildet, hat dieselbe Krystallfigur wie die Krystalle, die ich soeben beschrieben habe; sie besteht hauptsächlich nur aus dem Silicat der Talkerde, das mit einem Antheil vom Silicat und Bisilicat der Kalkerde gemischt ist. Ich hoffe in einer anderen Abtheilung dieser Abhandlung, in der ich mich mit dem Ausschmelzen des Eisens beschäftigen werde, mehr über diese Schlacke anführen zu können.

Den Flächen P (Fig. 1 bis 4) parallel zeigen diese Krystalle einen sehr deutlichen Blätterdurchgang; weniger deutlich ist er nach T, und nur mit Mühe erhält man ihn parallel mit M; diese drei Blätterdurchgänge sind rechtwinklig aufeinander. Die Symmetrie der Flächen, ihr Verhältniss gegeneinander und die Blätterdurchgänge zeigen, dass die primitive Figur dieser Krystalle ein gerades Prisma mit rectangulärer Basis ist. Den Parallelismus der Flächen sieht man am besten aus der Zeichnung, die ich hinzugefügt habe. Die Fläche n macht mit n einen Winkel von 130° 28′, als Mittel mehrerer Messungen, und die Tangente der Hälfte des Winkels, den n mit n macht, verhält sich zur Tangente der Hälfte des Winkels, den s mit s′ macht, wie 2 : 1. Die Fläche k neigt sich gegen k unter 81° 24′.

Wir haben unter den Mineralien nur eine Verbindung der isomorphen Basen, welche auf ein Atom Metall zwei Atome Sauerstoff enthalten, mit der Kieselerde, die so zusammengesetzt ist, dass der Sauerstoff der Kieselerde eben so viel beträgt, als der Sauerstoff der Basis; diese Verbindung ist der Chrysolith, ein Silicat der Talkerde, welches mit einer kleinen Menge eines Silicats von Eisenoxydul zusammen krystallisirt hat.

Vergleichen wir die Blätterdurchgänge des Chrysoliths mit den Blätterdurchgängen des Eisenoxydulsilicats, so sind sie vollkommen dieselben, sowohl in der Richtung als in der Deutlichkeit. Auch die Winkel, die die Flächen bilden, nähern sich einander bei beiden Substanzen so sehr, dass die verschiedenen Krystalle des Eisenoxydulsilicats eine eben so grosse Abweichung untereinander zeigen, als von den Krystallen des Chrysoliths.

Die Winkel, die zur Berechnung nothwendig sind, habe ich durch Versuche mit dem Reflexionsgoniometer bei beiden Substanzen bestimmt; ich will sie hier mit den daraus berechneten Winkeln anführen, doch muss ich bemerken, dass ich weder beim Chrysolith noch beim Eisenoxydul Krystalle von der Schönheit erhalten habe, die eine Genauigkeit, wie der Quarz oder Kalkspath, zuliessen; die Bestimmung der Winkel kann daher bis auf 10′ vielleicht sogar 15′ von der Wahrheit abweichen.

	Chrysolith.			Eisenoxydulsilicat.
n : n	= 130° 26′	—	—	130° 28′
n : T	= 114° 47′	—	—	114° 46′
k : k	= 81° 17′	—	—	81° 24′
k : P	= 130° 38½′	—	—	130° 42′
P : T	= 90°	—	—	90°
s : s	= 94° 34′	—	—	94° 36′
s : T	= 132° 43′	—	—	132° 42′

Aus dieser Vergleichung folgt, dass die Krystallfigur, welche ich soeben beschrieben habe, den Silicaten der Basen zugehöre, in denen ein Atom Metall mit zwei Atomen Sauerstoff verbunden ist, wohin die Kalkerde, Talkerde, das Eisenoxydul u. a. m. gehören.

Theorie der Ausschmelzung des Kupfers.

Ich besitze drei Verbindungen der Kieselerde mit dem Eisenoxydul, das Subsilicat, das Silicat und das Bisilicat, und wahrscheinlich giebt es auch ein Trisilicat, da es ein Trisilicat der Talkerde und ein Trisilicat der Kalkerde und des Manganoxyduls giebt. Die drei Verbindungen der Kieselerde mit dem Eisenoxydul zeigen ein verschiedenes Verhalten, wenn sie bei einer erhöhten Temperatur mit Kohlen niedergeschmolzen werden; das Subsilicat giebt bei einer Hitze, bei der das Roheisen schmilzt, in Berührung mit Kohle, die Hälfte des Eisenoxyduls ab, das in metallischen Zustand übergeht, bildet dann das Silicat, welches einer viel höheren Temperatur ausgesetzt werden muss, damit ein Theil des Eisenoxyduls, welches es enthält, reducirt werde. Durch die Bildung des Silicats und Bisilicats, und indem er die Bildung des Subsilicats sorgfältig vermeidet, gewinnt der Schmelzer das Kupfer frei von den Substanzen, womit es verbunden und gemengt war.

Ich will hier Einiges von dem Prozesse erwähnen, dessen man sich in Fahlun bedient, dem übrigens alle anderen Prozesse gleichen, wodurch man das Kupfer aus Erzen gewinnt, die Schwefelkies, Kupferkies und Quarz, oder bloss Schwefelkies und Kupferkies enthalten, weil man zu

letzteren Erzen beim Verschmelzen Quarz oder irgend einen andern kieselerdehaltigen Körper hinzusetzt, um die Verbindungen, die ich gleich anführen werde, zu erhalten.

Der Prozess in Fahlun hat zwei Schmelzungen; die erste Schmelzung dient dazu, das in den Erzen enthaltene Kupfer zu koncentriren, indem man den grössten Theil des Schwefelkieses und alle Bergart wegschafft. Bei dieser Schmelzung erhält man Schwefeleisen im Minimum mit dem grössten Theil des Schwefelkupfers, das in den Erzen verbunden war; diese Verbindung ist sehr leichtflüssig und unter dem Namen Kupferstein bekannt; ausser dieser Verbindung erhält man eine Schlacke, die beim Erkalten ein krystallinisches Gefüge annimmt und ein Bisilicat des Eisenoxyduls ist. Diese beiden Produkte erhält der Schmelzer auf folgende Weise. Die Hütte, die ich besuchte, verschmelzt hauptsächlich zwei Sorten Erze; die eine Sorte bestand aus Schwefelkies und Kupferkies, die andere aus Schwefelkies, Kupferkies mit sehr vielem Quarz gemengt. Beide Sorten wurden geröstet, der grösste Theil des Schwefelkieses wird dabei in Magneteisenstein, ein Theil in schwefelsaures Eisen, und es wird auch wohl das Schwefelkupfer theilweise in schwefelsaures Kupfer sich umändern; ein Theil Schwefelkies bleibt unzersetzt. Der Schmelzer kennt nun aus Erfahrung, wie viel er von jener quarzhaltigen Sorte, und wie viel von dem gerösteten Schwefelkies er zuzusetzen habe, um das Bisilicat zu bilden ($\frac{1}{4}$ quarzhaltiges Erz auf $\frac{3}{4}$ gerösteten Schwefelkies).

Wenn der Schmelzer nun seine Operation begonnen hat, so beobachtet er die Schlacke und beurtheilt aus dem Verhalten derselben, ob er mehr vom gerösteten Schwefelkies, also mehr Basis, oder ob er mehr von den quarzreichen Erzen zusetzen soll; indem so der Schmelzer durch sein geübtes Auge die Schmelzung leitet, erhält er in der Schlacke immer ein solches Verhältniss des Eisenoxyduls zur Kieselerde, dass ein Bisilicat daraus entsteht; diese Schlacke ist durch ihre ganze Masse hindurch blättricht, und zwar mit Blätterdurchgängen nach den Seitenflächen einer geschobenen Säule von ungefähr 88° und nach den Abstumpfungen der scharfen und stumpfen Seitenkante. Sollte etwa das Erz zu stark geröstet sein, so dass nicht genug Schwefeleisen vorhanden wäre, um das Schwefelkupfer in sich aufzunehmen, dann wendet der Schmelzer auch ungerösteten Schwefelkies an, den er zusetzt. Der Stein, den man auf diese Weise erhält, besteht aus Schwefeleisen und Schwefelkupfer in geringer Menge mit einigen anderen Schwefelmetallen verbunden, die sich in den Erzen finden. Diese Schwefelverbindungen werden nun sechsmal geröstet, und ich habe in einem solchen gerösteten Rohstein nur noch eine unbedeutende Spur Schwefel entdecken können; er wird vom Magnet angezogen und sieht geschmolzen aus wie der ge-

schmolzene Magneteisenstein; die ganze Masse hat ein krystallinisches Ansehen, hin und wieder bemerkt man kleine Oktaëder; der Stein löst sich geschlämmt in Salzsäure auf und besteht aus einer Verbindung von Eisenoxydul, Eisenoxyd und Kupferoxyd.

Bei der Aussonderung des Kupfers aus dieser Verbindung tritt wiederum ein Prozess ein, in dem die Kieselerde als Säure benutzt wird, um das oxydirte Eisen damit zu verbinden; bei diesem Prozess erhält man in Fahlun das Silicat des Eisenoxyduls, das ich soeben beschrieben habe, als Schlacke und Schwarzkupfer (Rohkupfer), und zwar auf die Weise, dass der Schmelzer entweder Quarz zusetzt, oder dass er von den gerösteten quarzreichen Erzen wählt; auch kann er die Schlacke vom Steinschmelzen dazu benutzen, die noch einmal so viel Eisenoxydul aufnehmen kann, als sie enthält; bei dieser Operation wird, indem der geröstete Rohstein mit Kohlen und einem von diesen Zuschlagsmitteln niedergeschmolzen wird, das Eisenoxyd durch die Kohle zu Eisenoxydul reducirt; alles Eisenoxydul verbindet sich mit der Kieselerde, und das Kupferoxyd wird reducirt. Auch bei der Bildung dieser Schlacke leitet den Schmelzer sein geübtes Auge; das Ansehen der Schlacke zeigt ihm an, ob die Säure, der Quarz, oder die Basis, das Eisenoxydul dem gerösteten Rohstein fehlen, und er erhält auf diese Weise fortdauernd ein bestimmtes Verhältniss zwischen der Kieselerde und dem Eisenoxydul.

Was das Garmachen des Kupfers anbetrifft, so habe ich dies auf dem Harz besser beobachten können als in Avestad; der Hauptzweck ist dort, das Kupfer von Arsenik und Antimon zu reinigen; beide bilden zwei flüchtige Oxyde, die man dadurch fortschaffen kann, dass man das Kupfer in eigenen Herden verschmilzt; indem es von der atmosphärischen Luft getroffen wird, oxydiren sich Antimon, Arsenik und zugleich ein Theil des Kupfers, das Kupferoxydul bildet, welches sehr leicht schmelzbar ist; es ist der Hauptbestandtheil der Garschlacke, die ausserdem grosse Krystalle von arsenigter Säure erhält; in dieser Garschlacke finden sich gleichfalls Krystalle, und zwar ist ihre Krystallform dieselbe wie die des natürlichen Kupferoxyduls.

Jch habe bei dieser Beschreibung nur eine theoretische Ansicht dieses Hüttenprozesses geben wollen, und dabei manches Einzelne mit Fleiss übergangen, weil es nur mein Zweck war, recht deutlich zu zeigen, dass die Kieselerde bei diesem Prozess sich ganz wie eine Säure verhält. Ich hoffe in einer der Abtheilungen dieser Abhandlung diesen Gegenstand noch weiter verfolgen zu können; ich wünsche nämlich zu zeigen, wie die Silicate, eben so wie gewöhnliche Salze zersetzt werden, dass die stärkeren Basen, z. B. Natron und Kali, Kali und Talkerde, die schwächeren, das Eisenoxydul und Manganoxydul, aus-

zutreiben im Stande sind; es beruhen auf diesen Zersetzungen die chemischen Erscheinungen, welche im Hohofen stattfinden; und die Natur, und die guten und schlechten Eigenschaften des gewonnenen Eisens ist von der Bildung der Silicate und ihrer Zersetzung abhängig. Ich werde auch erst dann auf die chemische Theorie, die beim Frischen des Eisens stattfindet, kommen können. Jetzt aber will ich nur so viel davon anführen, als zur Erklärung der Entstehung des Eisenoxydulsilicats nothwendig ist. Der Zweck beim Frischen ist, dem Roheisen einen grossen Theil seiner Kohle zu entziehen, und zugleich (und dies ist gerade die schwerste Aufgabe) andere dem Roheisen beigemengte Bestandtheile, die das Stabeisen unbrauchbar machen, zu entfernen. Die Produkte, die man beim Frischen erhält, sind Stabeisen und Eisenoxydulsilicat, das man gewöhnlich beim Frischen krystallisirt erhält. Dem Roheisen kann man die Kohle sehr leicht entziehen, wenn man es mit oxydirtem Eisen gemengt schmilzt; der Sauerstoff des oxydirten Eisens verbindet sich dann mit der Kohle des Roheisens, und das Eisen des oxydirten Eisens und das Roheisen bleiben im gefrischten Zustand zurück; es ist dies sogar die einzige Methode, um aus Stabeisen vollkommen kohlenfreies Eisen darzustellen. Würde man auf diese Weise das Roheisen frischen, so würden zugleich alle schädlichen Bestandtheile zurückbleiben. Diese aufzunehmen und zu entfernen, dient die Frischschlacke; zugleich dient die Frischschlacke auch dazu, mittelbar das Roheisen zu entkohlen. Indem nämlich, wenn der Frischer seine Arbeit anfängt, ein Theil Eisen sich oxydirt, so verbindet sich das so gebildete Eisenoxydul mit der Kieselerde, die theils durch die Kohle als Sand in den Herd kommt, theils durch die Oxydation des Siliciums des Eisens gebildet, zuweilen auch mit Fleiss zugesetzt wird, und bildet das Silicat; wird mehr Eisen verbrannt, so entkohlt dies theils das oxydirte Eisen, indem es mit dem Roheisen auf die Weise, die ich eben angeführt habe, in Berührung kommt; theils verbindet es sich mit dem Silicat und bildet ein Subsilicat, das, da es sehr leicht schmelzbar ist, in vielen Punkten mit dem Roheisen in Berührung kommt, und dieses auf die Weise entkohlt, dass die Hälfte des Eisenoxyduls zu Eisen reducirt wird, und sich ein Silicat bildet. Das Silicat nun nimmt, indem es häufig und innig mit dem Eisen in Berührung kommt, zugleich die dem Stabeisen schädlichen Bestandtheile auf.

Der Glimmer von Garpenberg.

Auf den Schlackenhügeln beim Schlosse Garpenberg findet sich diese Substanz, die bei älteren Hüttenprozessen gebildet wurde; diese sind häufig auch in den letzteren Jahren verändert worden, und die Periode der Schmelzung, wo der Zuschlag von der Art war, dass dieser

Glimmer gebildet wurde, hat nur einige Jahre gedauert. Die Substanz schmilzt leicht vor dem Löthrohre, eben so leicht wie die gewöhnlichen Kupferschlacken, so dass es keinem Zweifel unterworfen ist, dass sie nicht im Ofen im geschmolzenen Zustand gewesen sei.

Diese Schlacken bilden eine homogene Masse von angehäuften Glimmermassen; die Glimmerblättchen haben häufig die Grösse von 2″ bis 3″, sind leicht spaltbar und haben ein sehr blättriges Gefüge; Glanz, Härte, Biegsamkeit, Durchsichtigkeit, kurz alle physikalischen Eigenschaften theilen sie mit dem Glimmer, der in der Natur vorkommt. In den Drusenhöhlen, die durch Abkühlung der Schlacke sich gebildet, haben sich sechsseitige durchsichtige Tafeln abgesondert.

Nach der Analyse bestehen 100 Theile aus:

47,31	Kieselerde,
5,74	Thonerde,
28,91	Eisenoxyd,
0,48	Manganoxyd,
6,23	Kalkerde,
10,17	Talkerde,
1,05	Kali,
99,89.*)	

Dieser Glimmer enthielt ein wenig Schwefeleisen mechanisch beigemengt, das ich abgezogen habe. Das fein geschlemmte Pulver dieses Glimmers wird durch Salzsäure zersetzt; die Auflösung giebt mit Ammoniak einen rothen Niederschlag, das Eisen befindet sich also als Oxyd darin; übrigens schliesst er sich nur schwer mit Säure auf, ich habe daher bei der Analyse salpetersauren Baryt zum Aufschliessen anwenden müssen.

Vergleicht man das Resultat dieser Analyse mit der Zusammensetzung anderer von Klaproth analysirten Glimmerarten, so stimmt es am ersten mit der Zusammensetzung des schwarzen Siberischen Glimmers überein, bei dessen Analyse er in 100 Theilen Glimmer erhielt:

42,0	Kieselerde,
11,5	Thonerde,
10,0	Kali,
22,0	Eisenoxyd,
9,0	Talkerde,
2,0	Mangan.

*) Hierüber äussert sich Berzelius im vorstehend angegebenen Auszug: Diese Uebereinstimmung ist sehr merkwürdig, zumal da es bekannt ist, dass viele Analysen von natürlichen Glimmerarten weniger gleichkommende Resultate gegeben haben.

Er unterscheidet sich nur davon durch einen geringern Gehalt an Kali und einen grösseren an Kalkerde.

Ich werde hieran einige Beobachtungen über den Zusammenhang geologischer Erscheinungen mit den Thatsachen, die ich soeben angeführt habe, anknüpfen.

Der Glimmer ist eine der Substanzen, die den grössten Theil unseres Urgebirges ausmachen; viele andere Körper, die ich späterhin erwähnen werde und die gleichfalls im Urgebirge sich finden, sind auf ähnliche Weise, wie der Glimmer, den ich soeben beschrieben habe, gebildet worden; die Temperatur, bei der Glimmer und Feldspath schmelzen, ist nicht weit von der entfernt, bei der der Quarz schmilzt, und es ist daher wenigstens aus chemischen Gründen als unbestritten anzusehen, dass das Urgebirge einst eine geschmolzene Masse gebildet habe. Ein solcher flüssiger Zustand erklärt die Gestalt der Erde, die Zunahme der Temperatur nach dem Mittelpunkte zu, die heissen Quellen und viele andere Erscheinungen. Ich berufe mich in dieser Hinsicht auf La Place, der ohne die chemischen Gründe, die ich angeführt habe, schon davon durch diese letzteren sich überzeugt hält. Nur einige Erscheinungen will ich noch anführen, um zu zeigen, wie leicht sich Vieles, insbesondere viele chemische Erscheinungen in der Geologie, durch diese Annahme erklären lassen.

Das Urgebirge ist über der ganzen Erde verbreitet, und diese Verbreitung macht es nothwendig, dass mit dem Urgebirge zugleich alle Bestandtheile der Erdrinde die hohe Temperatur des Urgebirges getheilt haben; dadurch werden viele Umstände herbeigeführt, die die chemischen Verwandtschaften der Körper gegeneinander modifiziren. Die hohe Temperatur des Urgebirges hatte auch das Meer; der Kochpunkt des Wassers richtet sich nach dem Druck der Atmosphäre; und wenn wir die Temperatur der Erde, z. B. um 80° R erhöhen, so dürfen wir nur 32 Fuss von der mittleren Tiefe des Meeres abgeben, um eine Atmosphäre Druck über der ganzen Erde mehr zu erhalten, und durch diesen Druck wird dann auch der Kochpunkt des Wassers erhöht. La Place findet aus der Höhe der Ebbe und Fluth und den Gesetzen, von denen sie abhängig sind, dass die mittlere Tiefe des Meeres ungefähr 4 Meilen betrage. Nehmen wir z. B. an, dass 3 Meilen dieser Wassermenge durch die hohe Temperatur in dampfförmigem Zustande sich befunden habe, so würde der Druck dieser Masse ungefähr 2250 Atmosphären betragen; dieser Druck muss nach den bisher bekannten Thatsachen den Kochpunkt des Wassers so sehr erhöhen, dass die Bestandtheile des Urgebirges dabei eine homogene flüssige Masse bilden könnten, ohne dass das sie bedeckende Wasser kochte, denn 1 Meile Wasser wird nämlich, da es sich bei der Erhöhung der Temperatur nach einer steigenden Pro-

portion ausdehnt (und zwar ist diese Ausdehnung beim Wasser weit grösser als bei der festen Masse unseres Urgebirges) bei der Temperatur, bei der das Urgebirge flüssig ist, die ganze Erde bedecken; und nach dieser Ansicht ist es nothwendig, dass das Urgebirge unserer Erde unter einer glühenden Wasserdecke erkaltet sei. Dieser grosse Druck so vieler Wasseratmosphären modifizirt die Verwandtschaft der Elemente, aus denen das Urgebirge zusammengesetzt ist. Das Urgebirge unterscheidet sich von den späteren vulkanischen Bildungen in chemischer Hinsicht besonders dadurch, dass die Kalkerde und Talkerde, die im Urgebirge mit Kohlensäure verbunden sind, in den vulkanischen Bildungen mit der Kieselerde Silicate bilden; allein es ist natürlich, dass die Kieselerde, die bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre und einer erhöhten Temperatur die Kohlensäure austreibt, sie unter einem Druck von so vielen Atmosphären nicht austreiben kann, und in chemischer Hinsicht ist es nicht auffallend, wenn man Quarzkrystalle im Carrarischen Marmor findet; bei den vulkanischen Bildungen fehlte dieser Druck, und es musste die Zersetzung stattfinden, wie sie in unsern Laboratorien und beim Hüttenprozess stattfindet. Aus dieser Ansicht ersieht man leicht, wie im Urgebirge wasserhaltige Fossilien, z. B. Gyps und kohlensaure Salze, ja wie sogar Wasser sich im Quarz befinden kann. Und was gerade die letztere Erscheinung anbetrifft, so sind Davys Versuche ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Ansicht, die ich angeführt habe. Uebrigens wird diese Ansicht durch neue Versuche von Cagnard de la Tour über das Verhalten tropfbar flüssiger Körper bei hohen Temperaturen etwas modifizirt, und nach seinen Versuchen ist es nothwendig, dass die ganze Wassermenge unserer Meere bei der Temperatur, wo die Bestandtheile des Urgebirges fliessen, eine elastische Flüssigkeit gebildet habe; die da, wo sie das fliessende Urgebirge berührten, sehr verdichtet gewesen sein musste.

Eine Erscheinung, die uns näher liegt, kann man gleichfalls auf diese Weise sehr leicht erklären; eine grosse Reihe von Erscheinungen machen einen höheren Stand des Meeres, als der jetzige ist, sehr wahrscheinlich; das Meer dehnt sich bei der Erhöhung der Temperatur viel mehr aus als das Land; wenn die ganze Erde eine Temperatur von 80° R. hat, und die mittlere Tiefe des Meeres vier Meilen beträgt, so steht das Meer schon 2000 Fuss höher als jetzt, wenn man nämlich die Ausdehnung der Gebirge durch die Wärme der Ausdehnung des Glases gleich setzt; und bei einer Temperatur von 200°, und sogar noch bei einer viel niedrigeren Temperatur der Erde, wird das Wasser des Meeres unsere höchsten Uebergangsgebirge, oder im Allgemeinen alle Berge bedecken, auf denen wir Ueberreste von Meerbewohnern gefunden haben. Die Erklärung ist um so einfacher, da diese erhöhte Temperatur der

Erde theils noch von der allmählichen Erkaltung, theils auch durch eine geologische Revolution, die zugleich die erste organische Schöpfung zerstörte, herbeigeführt werden konnte.

Ist das Urgebirge und sind die vulkanischen Bildungen flüssig gewesen, und haben dann krystallisirt, so müssen wir gleichfalls auch in ihnen die Gesetze wieder aufzufinden suchen, die wir im Allgemeinen bemerken, wenn ein flüssiger Körper durch Erkalten fest wird; Gesetze, die übrigens verschiedene Modifikationen erleiden, nach der chemischen Natur der Körper, und der krystallischen Textur, die sie beim Erkalten annehmen. Für die Erscheinungen, welche in dieser Hinsicht bei den vulkanischen Bildungen, und insbesondere beim Basalt, stattfinden, besitze ich einige erklärende Stücke. Bei Sahle sind die Schlacken so vollkommen dem Basalt ähnlich, dass das geübteste Auge sich dadurch täuschen lässt; selbst die Drusenhöhlen sind mit Krystallen von Pyroxen angefüllt; diese Schlacken zeigen keine Absonderungsebenen, deutlicher sind aber die Absonderungsebenen des Bisilicats von Fahlun, welches mit dem Basalt im Allgemeinen eine analoge Zusammensetzung hat; und bei dieser Schlacke sieht man recht deutlich, wie die Achsen fast aller einzelnen kleinen Krystalle, die den blättrigen Bruch der Schlacke hervorbringen, perpendikulär auf der Erkaltungsebene stehn; noch auffallender bemerkt man dieses an einem Exemplar, das ich Fig. 5 abgebildet habe, und das man dadurch erhalten hat, dass man die Schlacke in eine Form goss; beim Krystallisiren dieser Schlacke waren verschiedene Erkaltungsebenen, und man sieht es an ihr sehr deutlich, wie auf jeder Erkaltungsebene die Absonderungsflächen perpendikulär stehen. Gerade wie bei dieser Schlacke, verhält es sich mit der Absonderung beim Basalt.

Am besten können wir die Erscheinungen, wenn ein flüssiger Körper in einen festen Zustand übergeht, beim Schwefel beobachten; und zwar kann man aus den Erscheinungen bei der Erkaltung des geschmolzenen Schwefels um so leichter einen Schluss auf ähnliche Erscheinungen im Urgebirge machen, da die primitive Figur des erkalteten Schwefels zu der Klasse gehört, wozu man die primitive Figur des Feldspaths rechnet; übrigens findet diese Erscheinung bei allen Körpern, die ich habe untersuchen können, z. B. auch beim Wasser, ohne Ausnahme statt.

Wenn nämlich ein flüssiger Körper bis zu einem gewissen Punkt erkaltet ist, z. B. der Schwefel in irgend einem runden Gefäss, und er fängt an, fest zu werden, so legt sich nicht etwa, wie man doch erwarten sollte, eine Kruste erkalteten Schwefels an das kalte Gefäss, und auf die Kruste wieder eine zweite, sondern im Gegentheil, wenn sich ein Krystall an die Wand des Gefässes erst angesetzt hat, so setzt sich der

Krystall nach der Richtung seiner Achse durch die ganze Masse fort, und zwar so, dass, nachdem er sich von der einen Wand des Gefässes zur anderen erstreckt, die ganze Masse um den Krystall herum noch flüssig bleibt, und sehr häufig erkaltet, ohne dass ihre Theile die Richtung des Krystalls angenommen haben. Wenn man nun die erkaltete Masse untersucht, so findet man, dass da, wo der Krystall sich gebildet hatte, die Masse einen deutlichen blättrichen Bruch hat, und dass um den Krystall herum die vorher länger flüssig gebliebene Masse viel weniger die krystallinische Textur zeigt. Auf diese Weise kann man leicht erklären, wie Gänge von grobkörnigem Granit den feinkörnigen durchziehen, und viele andere Erscheinungen.

Diese Beobachtung erklärt noch eine andere Erscheinung: wenn wir nämlich, indem die Masse halb erkaltet ist, das noch Flüssige abgiessen, so erhalten wir die Krystalle, welche sich in der flüssigen Masse gebildet hatten, und man kann sie dann bestimmen.

Giessen wir die flüssige Masse nicht ab, sondern lassen sie langsam erkalten, so nimmt, wie dies bei den meisten Körpern der Fall ist, der feste Körper einen kleineren Raum ein als der flüssige, und es wird durch die Zusammenziehung der Masse dasselbe bewirkt werden, was beim Ausgiessen stattfindet; es werden sich Höhlen bilden, die mit schon ausgebildeten Krystallen besetzt sind. Dieser Erscheinung ist die Bildung der Drusenhöhlen im Urgebirge ganz analog.

b. Ueber die Körper, welche in zwei verschiedenen Formen krystallisiren. (Siehe Tafel IV.)

Abhandl. d. Königl. Akad. d. Wissensch., Berlin 1822—1823, S. 43—48; Ann. Chim. 24, 1823, S. 264—271; im Auszug in Ann. Min. 9, 1824, S. 174—175, und in B. J. 1825, S. 71—72.

In meiner zweiten Abhandlung findet sich eine Thatsache, die ich damals nur mit wenig Vertrauen bekannt gemacht habe, allein sie war so durch Versuche bestätigt, dass ich durchaus keinen Irrthum, den ich begangen haben könnte, vermuthen durfte. Diese Thatsache, dass nämlich ein Körper, wie z. B. das phosphorsaure Natrum, in zwei verschiedenen Formen krystallisiren kann, war bisher bei künstlichen Verbindungen noch nie beobachtet, und Haüy hält sich für überzeugt, dass für eine solche Thatsache auch unter den Mineralien sich kein Beispiel finde. Es finden sich unter diesen zwar mehrere Beispiele, die sie bestätigen, aber unglücklicherweise treffen wir bei den Mineralien nur sehr selten auf Verbindungen, die ganz ohne fremde Beimischung sind; und wenn wir eine und dieselbe chemische Verbindung als

Mineral in zwei verschiedenen Formen gefunden haben, so hat man auch immer bei dem einen oder anderen Krystall Spuren von fremder Substanz gefunden, die man als Ursache der Verschiedenheit der Formen ansehen konnte.

Ich habe seit der Bekanntmachung meiner zweiten Abhandlung diesen Gegenstand weiter verfolgt, und ich darf es jetzt als eine ausgemachte Thatsache ansehen: „dass ein und derselbe Körper, es ist gleichgültig, ob er zusammengesetzt ist oder einfach, zwei verschiedene krystallinische Formen annehmen kann.“

Ich habe diese Thatsache mehrere Male beobachtet; heute wünsche ich aus den Beispielen, welche sie bestätigen, den Schwefel zu wählen, welcher als einfacher Körper, die Richtigkeit dieser Beobachtung zu beweisen, am besten sich eignet.

Der Schwefel.

Die natürlichen Krystalle des Schwefels, die ich untersucht habe, finden sich in zwei verschiedenen Perioden der Revolution unserer Erde: im Kalkstein und in den vulkanischen Gegenden. Künstliche Krystalle habe ich mir auf zwei verschiedene Weisen verschafft, indem ich nämlich Schwefelkohlenstoff, in dem Schwefel aufgelöst war, verdampfen liess,*) und indem ich Schwefel schmolz und sehr langsam erkalten liess.**)

Die natürlichen Krystalle des Schwefels, und die Krystalle, die man aus dem Schwefelkohlenstoff erhält, haben dieselbe Krystallform mit denselben sekundären Flächen, aber eine verschiedene von der des geschmolzenen Schwefels. Wenn man die natürlichen Krystalle des Schwefels schmilzt, so erhält man die Krystalle des geschmolzenen

*) Ich habe eine sehr grosse Menge Schwefelkohlenstoff bearbeitet und ihn so weit rektifizirt, bis ungefähr $\frac{9}{10}$ Theile übergegangen waren; den Rest, welcher die ganze Menge Schwefel, die der Schwefelkohlenstoff während seiner Bildung aufgenommen, enthielt, setzte ich in einem Gefäss mit engem Halse der Luft aus. Indem sich nun der Schwefelkohlenstoff langsam verflüchtigte, bildeten sich schöne Schwefelkrystalle; man muss diese Krystalle, wenn man sie recht schön erhalten will, aus der Flüssigkeit herausnehmen, ehe aller Schwefelkohlenstoff verdampft, weil sie sich gewöhnlich am Schluss der Operation mit einer Rinde bedecken; diese Krystalle sind durchscheinend und gleichen vollkommen den natürlichen Krystallen.

**) Um recht grosse Krystalle von geschmolzenem Schwefel zu erhalten, habe ich in einem gewöhnlichen Topf 50 Pfund Schwefel geschmolzen; ich liess den Topf, umgeben mit schlechten Wärmeleitern, 4 bis 5 Stunden erkalten; auf der Oberfläche hatte sich eine dicke Kruste gebildet; diese durchstiess ich, kehrte den Topf um, und liess den Schwefel, der noch inwendig in der Masse flüssig war, herauslaufen; die Krystalle, welche ich auf diese Weise erhielt, hatten zuweilen den Durchmesser eines halben Zolls. Frisch bereitet, sind diese Krystalle durchscheinend; sie bleichen aber, der Luft ausgesetzt, sehr bald und werden dann undurchsichtig.

Schwefels, und wenn man die Krystalle des geschmolzenen Schwefels in Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl oder in anderen Auflösungsmitteln auflöst, so krystallisirt der Schwefel in der Form der natürlichen Krystalle heraus.

Die primitive Form der Krystalle des natürlichen Schwefels und der Krystalle des Schwefels, die man aus Auflösungen erhält, ist ein Oktaëder mit Rhombenbasis, so wie Haüy dieses bestimmt hat. Die Blätterdurchgänge sind parallel den Flächen P; der Winkel, den P mit P′ macht, beträgt nach meinen Messungen mit dem Reflexionsgoniometer 84° 58′ und der den P mit P″ macht, beträgt 143° 17′; meine Messung entfernt sich nur wenig von den Winkeln, die Haüy angenommen hat.

Ueber den Parallelismus der Kanten und das Verhältniss der Flächen habe ich nichts anzuführen, weil man dieses aus den Zeichnungen selbst sehr leicht sieht, als etwa, dass die Fläche s durch den Parallelismus der Kanten $\frac{s}{n}$ und $\frac{s}{P}$ und der Kanten $\frac{P}{s}$ und $\frac{s}{r}$ bestimmt ist, denn es folgt aus diesem Parallelismus, dass die Tangente des Winkels, den die Kante $\frac{P}{P}$ mit der Achse macht, sich zur Tangente des Winkels, welchen die Kante $\frac{s}{s}$ mit der Achse macht, wie 1 : 3 verhalte.

Zeichen der Flächen.

P	A	${}^1I^1$	$\overset{1}{D}$	A	${}^1B^1$
	1		1	2	
	r	o	m	s	n

Da die sekundären Flächen durch ihre Lage bestimmt sind, so sind die Neigungen der Flächen, wenn man von den Winkeln, die ich soeben angeführt habe, ausgeht, folgende:

P : P″ = 143° 17′	B : B′ = 124° 24′
P : P′ = 84° 58′	D : D′ = 101° 59′
P : m = 161° 38½′	C : C′ = 133° 45′
P : r = 108° 21½′	n : n′ = 104° 3′
m : r = 90°	v : r = 115° 24′
P : P = 106° 38′	s : s′ = 89° 52′
P : n = 132° 29′	s : r = 134° 56′

Die primitive Form der Krystalle des geschmolzenen Schwefels ist ein geschobenes Prisma mit Rhombenbasis (Fig. 7), in dem M mit M, nach meinen Messungen mit dem Reflexionsgoniometer, einen Winkel von 90° 32′ macht, und P mit M einen Winkel von 85° 54½′; die Flächen M passen sich besonders gut zu einer genauen Messung; die Blätterdurchgänge, welche sehr deutlich sind, sind den Flächen der primitiven Form parallel.

Der Parallelismus der Kanten, woraus das Verhältniss der Flächen gegeneinander folgt, ist genau in der Zeichnung angegeben. Die Kante $\frac{P}{n}$ ist der schiefen Diagonale der Flächen P parallel, die Kante $\frac{t}{n}$ einer Fläche, die man durch die Ecken E legt; die Kante $\frac{t}{P}$ ist der Kante $\frac{t}{M}$ parallel; aus diesem Parallelismus folgt, dass die Tangente des Winkels, den die Kante r mit der Achse macht, sich zur Tangente des Winkels, welchen P mit der Achse bildet, wie 1 : 9 verhalte; denn ich habe durch Messung gefunden, dass die Tangente des Messungswinkels für die Decrescenzen auf der Ecke E sich zur Tangente des halben Winkels, den n mit n macht, wie 5 : 1 verhalte.

Die Krystalle des geschmolzenen Schwefels zeigen sich gewöhnlich als Zwillinge von zwei verschiedenen Arten; eine Art dieser Zwillinge ist eine wirkliche Hemitropie (Fig. 10); diese Art von Zwilling findet sich sehr häufig bei allen den Krystallen, deren primitive Figur ein geschobenes Prisma mit Rhombenbasis ist, z. B. bei der Hornblende und dem Augit. Die andere Art ist sehr merkwürdig und sie hat sich bisher nur bei den Krystallen des geschmolzenen Schwefels gefunden. Der Krystall ist, wenn ich mich des Ausdrucks bedienen soll, nicht um die Hälfte, sondern nur um ein Viertel herumgedreht (Fig. 11); die Fläche d ist dann parallel mit der Fläche d des andern Krystalls; d ist die grade Abstumpfung der Kante H; die Fläche n des einen Krystalls ist der Fläche n′ des anderen Krystalls parallel, womit sie nur eine Fläche bildet. Dieser Umstand giebt ein Mittel an die Hand, die Höhe des Prismas genau zu bestimmen, wenn man den Winkel, den die Seitenflächen unter sich machen, bestimmt, und durch eine vorläufige Messung ausgemacht hat, durch wie viele Decrescenzen die Fläche n entstanden ist, und ich habe auf diese Weise die Höhe des Prismas bestimmt.

Zeichen der Flächen.

$$\underset{}{P} \quad \underset{}{M} \quad \underset{d}{{}^1H^1} \quad \underset{n}{\overset{\frac{1}{5}}{E}} \quad \underset{t}{\overset{\frac{1}{10}}{D}}$$

Neigung der Flächen.

P : d′	= 95° 46′	n : P	= 135° 9′
M : M	= 90° 32′	r : d′	= 138°
P : d″	= 84° 14′	r : d″	= 42°
P : M	= 85° 54½′	o	= 90° 14′
P : M‴	= 94° 5½′	r : P	= 137° 46′
M : d	= 135° 16′	P : t	= 127° 58′
n : n	= 90° 18′	t : M	= 146° 7½′

Ich habe den Schwefel nicht allein in Schwefelkohlenstoff, sondern auch in Chlorschwefel und Phosphorschwefel aufgelöst; der Schwefel löst bei einer erhöhten Temperatur sich sehr leicht in Chlorschwefel auf, und er krystallisirt aus der Auflösung heraus, wenn man die warme Auflösung erkalten lässt, hieraus folgt, dass der Chlorschwefel bei einer höheren Temperatur mehr Schwefel aufzulösen im Stande ist, als bei einer niedrigeren.

Auf ähnliche Weise habe ich Phosphorkrystalle erhalten; der Phosphor löst sich in Phosphorschwefel auf, der bei der gewöhnlichen Temperatur noch flüssig ist, und zwar löst sich auch der Phosphor bei einer höheren Temperatur darin in grösserer Menge auf, als bei der gewöhnlichen, und er krystallisirt aus der erkalteten Auflösung, die flüssig bleibt, in grossen und schönen Krystallen heraus. Man erhält auf diese Weise Phosphorkrystalle, die reguläre Dodekaëder sind und keine sekundären Flächen zeigen.*)

Der Schwefel löst sich in Schwefelkohlenstoff, in Phosphorschwefel und Chlorschwefel auf; der Phosphor gleichfalls in Phosphorschwefel, und die Auflöslichkeit des Phosphors und des Schwefels nimmt mit der Temperatur zu; diese Erscheinungen sind vollkommen der Auflösung der Salze im Wasser analog; es ist sehr wahrscheinlich, dass sich das Arsenik ebenso wie der Phosphor gegen den Schwefel verhält, ich meine nämlich, dass die beiden Verbindungen des Schwefels und Arseniks, das Realgar (AS^2) und das Auripigment (AS^3), das Arsenik und den Schwefel gerade so auflösen, wie der Phosphorschwefel den Schwefel und den Phosphor, wie das Wasser die Salze auflöst, dass wir aber nicht im Stande sind, den aufgelösten Schwefel vom Schwefelarsenik zu scheiden, weil wir das Schwefelarsenik nicht langsam genug erkalten lassen und nicht lange genug flüssig erhalten können. Und auf diese Weise kann man recht leicht die Beobachtung erklären, dass Arsenik und Schwefel miteinander, in welchem Verhältniss man will, zusammengeschmolzen, eine homogene Masse bilden.

Ich werde heute keine Betrachtungen über diese Thatsache hinzufügen, eine Thatsache, die in einem unmittelbaren Zusammenhang mit einer Untersuchung von Berzelius über den gewöhnlichen Schwefelkies und über den weissen Schwefelkies steht; die Mineralogen bezeichnen mit diesen beiden Namen das Schwefeleisen im Maximum, welches, wie der Schwefel selbst, zwei verschiedene Formen annimmt. Dieselbe Thatsache finden wir beim Arragonit und Kalkspath, und ich hoffe,

*) Der Schwefelkohlenstoff löst auch eine grosse Menge Phosphor auf, aber ich habe daraus keine schönen Krystalle erhalten können, weder indem ich die Auflösung langsam erkalten noch indem ich sie langsam verdampfen liess.

dass die Erklärung, welche ich in meiner zweiten Abhandlung darüber gegeben habe, jetzt viel an Sicherheit gewinnen wird, da man jetzt im Stande ist, durch die beiden Krystallformen des Schwefels sich so leicht von der Wahrheit der Thatsache selbst zu überzeugen.

Hierüber äussert sich Berzelius im vorstehend angegebenen Auszug:

Mitscherlich hat seine wichtigen Untersuchungen über das Verhältniss der Zusammensetzung zur Krystallform fortgesetzt. Er hat dabei neue Beweise für den Satz gesammelt, dass ein und derselbe Körper auf zwei verschiedene Arten krystallisiren kann, welche nach den Krystallisationsgesetzen nicht zu derselben Grundform reducirt werden können, ein Faktum, das durchaus im Gegensatz von Haüys Grundregel für seinen Hauptcharakter der Krystallform steht. Schwefel ist einer der schönsten Beweise dafür. So wie man ihn in der Natur krystallisirt findet und aus seiner Auflösung in Schwefelkohlenstoff oder undestillirtem Chlorschwefel erhält, den man einer langsamen Verdampfung überlässt, ist seine Grundform ein Oktaëder mit rhombischer Basis durchaus so, wie sie Haüy bestimmte. Aber die Schwefelkrystalle, die sich in geschmolzenem und langsam erkaltendem Schwefel bilden, haben zur Grundform ein schiefes Prisma mit rhombischer Basis. Diese letztgenannten Krystalle stellen theils gewöhnliche Hemitropien dar, die vollkommen denen von Amphibole und anderen Körpern gleich sind, die zur Krystallform ein schiefes Prisma mit rhombischer Basis haben, theils eine ganz ungewöhnliche Art davon, die bis jetzt nur beim Schwefel gefunden worden ist und darin zu bestehen scheint, dass der Krystall statt einer halben nur eine viertel Umdrehung erlitten hat....

Ferner schreibt hierüber

Gay-Lussac an Mitscherlich. *Paris, 6. Juli 1822.*

... Herr Arrago und ich haben mit grosser Freude die Abhandlung in Empfang genommen, welche Sie uns geschickt haben. . . .

Ueberzeugt, dass Sie an den Fortschritten der Wissenschaft den lebhaftesten Antheil nehmen, bitten Herr Arrago und ich, unsere Annalen als eine schwache wissenschaftliche Huldigung anzunehmen. . . .

Ich habe mit grossem Vergnügen erfahren, dass Sie die Stelle Klaproths ersetzen; er hat ein schönes Erbe hinterlassen, und man muss Diejenigen beglückwünschen, welche Ihnen diese Stellung übertragen haben.

4.

Ueber das Verhältniss

der Form der krystallisirten Körper zur Ausdehnung durch die Wärme.

Pogg. Ann. 1, 1824, S. 125—128; ein kurzer Auszug in B. J. 1825, S. 73, u. 1826, S. 183—184.

Die ausserordentlichen Schwierigkeiten, die man bei einer genauen Bestimmung der Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme zu überwinden hat, veranlassen mich, vorläufig eine kurze Notiz einiger meiner Versuche bekannt zu machen. Mit einem Repetitionsgoniometer, der von Herrn G. R. Pistor mit allen den Hülfsmitteln versehen war, die man jetzt für genauere astronomische Beobachtungen besitzt, und der bei einer zehnfachen Repetition nur noch eine Abweichung von 2″ bis 4″ bei mehreren Messungen gab, habe ich schöne Kalkspathkrystalle bei einer Temperaturverschiedenheit von 3° gemessen und einen gleichbleibenden Unterschied in den Winkeln von 30″ erhalten; diese Verschiedenheit konnte ich bei der Vollkommenheit des Goniometers nur in einer ungleichen Ausdehnung suchen. Ich wandte, um dies zu bestätigen, einen Apparat an, durch den ich die Krystalle in Berührung mit erhitztem Quecksilber messen konnte; ich habe mehrere Stücke Kalkspath bei verschiedener Temperatur gemessen, von 10° R. bis zu 140° R. Für 80° R. betrug die Veränderung $8\frac{1}{2}'$; alle stumpfen Winkel des Rhomboëders wurden um so viel schärfer, und der Komplementwinkel um so viel stumpfer; die Ausdehnung steht mit der Temperatur in einem geraden Verhältniss.

Ich habe diese Versuche mit einer grossen Anzahl von Krystallen angestellt und im Allgemeinen die Resultate erhalten:

1. dass die Krystalle, die zum regulären System gehören und keine doppelte Strahlenbrechung zeigen, sich nach allen Richtungen gleich ausdehnen und keine Veränderung in den Winkeln zeigen;

2. dass die Krystalle, deren primitive Form ein Rhomboëder oder ein sechsseitiges Prisma ist, in einer Richtung, und zwar in der der Hauptachse, sich anders gegen die Wärme verhalten, als in den übrigen Richtungen; so z. B. dehnt sich der Kalkspath nach der Hauptachse, d. i. nach der Linie, welche die beiden stumpfen Ecken des Rhomboëders verbindet, anders aus, als nach den Nebenachsen, die senkrecht auf der ersteren stehen; unter den Nebenachsen ist die Ausdehnung in diesem Systeme vollkommen gleich, und daraus folgt, dass sich die Krystalle,

deren doppelte Strahlenbrechung von einer Achse abhängig ist, ebenso gegen die Wärme wie gegen das Licht verhalten;

3. dass die Krystalle, deren primitive Figur ein Rectangulär-oktaëder, ein Rhombenoktaëder ist, oder im Allgemeinen dass alle die Krystalle, bei denen die doppelte Strahlenbrechung von zwei Achsen abhängig ist, sich auch nach allen drei Richtungen verschieden ausdehnen;

4. dass die Ausdehnung der Krystalle sich genau nach den Achsen der Krystalle richtet, und, da diese mit den optischen Achsen zusammenhängen, sie auch zu diesen in einem bestimmten Verhältnisse stehen, und zwar so, dass die kleineren Achsen sich verhältnissmässig mehr ausdehnen als die grösseren.

Der Goniometer zeigte mir nur die relative Ausdehnung und $8\frac{1}{2}'$ gaben für 80° R. bei dem Kalkspath schon eine Ausdehnung von 0,00325 nach der einen Richtung; es war ausserordentlich wichtig, die absolute Ausdehnung kennen zu lernen, um dadurch zu einem Gesetz über das Verhältniss der Länge der Achsen zur Ausdehnung durch die Wärme zu gelangen. Herr Dulong, dem wir die genausten Versuche über die Ausdehnung der Körper durch Wärme verdanken, stellte diese Versuche, durch meine Bitte bewogen, mit mir an; wir fanden diese absolute Ausdehnung des Kalkspathes von 0° bis 80° R. = 0,00196. Aus unsern Versuchen folgte, dass der Kalkspath, indem er sich nach der Hauptachse ausdehnt, in der Richtung der andern eine Zusammenziehung erleidet. Dies Resultat wurde gleichfalls durch die Messungen mit dem Sphärometer bestätigt, und zwar erhielt ich genau dieselben Zahlen.

Von den Methoden, die ich beim Messen der Winkel und der Ausdehnung angewandt habe, hoffe ich bald in einer grösseren Abhandlung Rechenschaft ablegen zu können, die auch alsdann die einzelnen Beobachtungen enthalten wird sowie zugleich die Versuche, welche Fresnel mit mir über die Veränderung angestellt hat, die die doppelte Strahlenbrechung in den krystallisirten Körpern erleidet, wenn diese erwärmt werden.

Hierüber äussert sich Berzelius im vorstehend angegebenen Auszug:

Mitscherlich hat übrigens die ebenso unerwartete als wichtige und hinsichtlich ihrer Folgen gegenwärtig nicht zu berechnende Entdeckung gemacht, dass krystallisirte Körper, deren Grundformen nicht zu dem regulären System gehören, durch Wärme ungleichmässig nach den ungleichen Diagonalen der Krystalle ausgedehnt werden und dass folglich die Grösse der Winkel mit der Temperatur sich ändert, wiewohl diese Veränderung klein ist.

5.

Ueber Arfvedsonit.

B. J. 1825, S. 149.

Arfvedsonit ist eine Hornblende von Grönland, vorher für Hornblende gehalten, die nach Mitscherlichs Messung von Stücken, welche wir hier davon erhielten, in ihren Winkeln vollkommen mit Hornblende übereinkommt.

6.

Ueber eine neue Klasse von Krystallformen

und über unterschwefligsaure Salze.

(Siehe Tafel V, Fig. 5 bis 16.)

Pogg. Ann. 8, 1826, S. 427—442.

Haüy theilte die verschiedenen Krystallformen nach den Blätterdurchgängen und der Symmetrie der Flächen in eine grosse Anzahl allgemeiner Klassen. Weiss, Mohs, Hausmann und mehrere andere Krystallographen haben nur auf die Symmetrie der Flächen Rücksicht genommen und theilen die Krystallformen in zwei grosse Abtheilungen, wovon die eine das rhomboëdrische System, die andere fünf Systeme enthält, das reguläre System, das quadratoktaëdrische (pyramidale), das rhombenoktaëdrische (prismatische System), das schiefe Prisma (hemiprismatische, ein- und zweigliedrige System) und das schiefe Prisma mit rhomboidischer Basis (tetartoprismatische, ein- und eingliedrige System). Zwischen den beiden letzteren Systemen liegt das System, was ich jetzt beschreiben werde, das am ausgezeichnetsten beim unterschweflichtsauren Kalk vorkommt.

Im hemiprismatischen System sind die Seitenflächen des Prismas MM (Fig. 15) und die gegenüberstehenden Kanten einander gleich und werden symmetrisch durch Flächen verändert; ebenso die Ecken EE; die Ecken A und O sind aber von ungleichem Werth und werden ungleich verändert; im tetartoprismatischen System findet diese Verschiedenheit und ungleiche Veränderung durch Flächen nicht allein auf den Ecken A und O, sondern auch bei den Ecken E und E statt, und die Kanten der Seitenflächen werden, da diese unsymmetrisch sind, auch in Bezug auf die Seitenfläche unsymmetrisch verändert. Zwischen dem tetartoprismatischen und hemiprismatischen System liegt also noch ein System, bei dem die Ecken A

und O und E und E von ungleichem Werthe sind und ungleich durch sekundäre Flächen verändert werden, während die Seitenflächen von gleichem Werthe sind und die Kanten derselben in Hinsicht der Seitenflächen durch sekundäre Flächen symmetrisch verändert werden; zu diesem System gehört die Krystallform des unterschweflichtsauren Kalks und wahrscheinlich noch mehrere andere Körper.*)

Am deutlichsten fasst man diese Krystallform auf, wenn man sich ein schiefes Prisma denkt, das statt der Fläche P die mit der geeigneten Diagonale parallele Fläche n zur Endfläche hat (Fig. 16).

Durch Messung fand ich b : a gleich etwa 90° (Fig. 6). Bei den verschiedenen Krystallen fand nur eine Differenz von 2′ bis 3′ statt; eine bedeutendere Verschiedenheit zeigte sich gleichfalls nicht zwischen der Neigung von M : a und M′ : a; nach dem Mittel mehrerer Messungen betrug die Neigung von

$$\begin{aligned} M:M' &= 78^\circ\ 10' \\ P:a &= 107^\circ\ 2' \\ P:b &= 98^\circ\ 21'; \end{aligned}$$

daraus folgt nach der gewöhnlichen Berechnungsmethode bei dem schiefen Prisma, da die Kante x = OA und die Kante y = EI ist (Fig. 5 und 9)

$$\begin{aligned} \text{Kante } x:a &= 107^\circ\ 13' \\ y:b &= 98^\circ\ 44'. \end{aligned}$$

Um die Neigung von P : M und die ebenen Winkel otsr zu berechnen, wurden die Formeln für das schiefwinklichte sphärische Dreieck angewandt; in dem sphärischen Dreiecke, welches durch die Flächen M, P und AOA′O′ bei O gebildet wird, sind zwei Kantenwinkel M : AA′ $= \frac{1}{2}$ (M : M′) und P : AA′ = P′ : b bekannt und der eingeschlossene ebene Winkel, den die Linie OA (= Kante x) mit a macht; man erhält also, wenn man die ebenen Winkel r und s sucht, nach der Formel

$$\text{tang}\ \tfrac{1}{2}(b+c) = \frac{\cos\frac{1}{2}(B-C)}{\cos\frac{1}{2}(B+C)}\ \text{tang}\ \tfrac{1}{2}a$$

$$\text{tang}\ \tfrac{1}{2}(b-c) = \frac{\sin\frac{1}{2}(B-C)}{\sin\frac{1}{2}(B+C)}\ \text{tang}\ \tfrac{1}{2}a,$$

wenn wir s mit b und x mit c und P : b mit B und $\frac{1}{2}$ (M : M) mit C und den ebenen Winkel x : a mit a bezeichnen:

*) Herr Professor G. Rose schliesst aus seinen neuesten Beobachtungen über die Krystallformen des Feldspaths, dass diese gleichfalls zu diesem System gehören; indem nämlich P und M rechte Winkel bilden, und T und l unter verschiedenen Winkeln gegen M geneigt sind; man würde danach die Flächen nn als Seitenflächen des Prismas annehmen müssen. Siehe Annalen der Physik, 1823, S. 2, Taf. II, Fig. 19.

$$
\begin{array}{rll}
\text{l cos } \tfrac{1}{2}\,(81^\circ\ 39' - 39^\circ\ 5') & = \text{l cos } 21^\circ\ 17' & = 9{,}96932 \\
- \text{l cos } \tfrac{1}{2}\,(81^\circ\ 39' + 39^\circ\ 5') & = \text{l cos } 60^\circ\ 22' & = \underline{9{,}69412} \\
 & & \ 0{,}27520 \\
+ \text{l ctg } \tfrac{1}{2}\,(72^\circ\ 47') & = \text{l ctg } 36^\circ\ 23\tfrac{1}{2}' & = \underline{9{,}86749} \\
\text{l tg } 54^\circ\ 15' & = \text{l tg } \tfrac{1}{2}\,(\text{s} + \text{r}) & = 0{,}14269 \\
\text{l sin } 21^\circ\ 17' & = 9{,}55988 & \\
- \text{l sin } 60^\circ\ 22' & = \underline{9{,}93912} & \\
 & = 9{,}62076 & \\
+ \text{l ctg } 36^\circ\ 23\tfrac{1}{2} & = 9{,}86749 & \\
\text{l tg } 17^\circ\ 6\tfrac{1}{2} = \text{l tg } \tfrac{1}{2}\,(\text{s} - \text{r}) & = 9{,}48825, &
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{lll}
\text{also } \tfrac{1}{2}\,(\text{s} + \text{r}) & = 54^\circ\ 15' & \\
\tfrac{1}{2}\,(\text{s} - \text{r}) & = 17^\circ\ \ 6\tfrac{1}{2}' & \\
\text{r} & = 37^\circ\ \ 8\tfrac{1}{2}' & \\
\text{s} & = 71^\circ\ 21\tfrac{1}{2}' & = 108^\circ\ 38\tfrac{1}{2}'.
\end{array}
$$

Um t und o zu finden, muss man nur das Komplement des ebenen Winkels, nämlich 107° 13′ anwenden; also, indem wir die soeben erhaltenen Werthe benutzen:

$$
\begin{array}{rll}
 & & 0{,}27520 \\
\cot \tfrac{1}{2}\,(107^\circ\ 13') & = \cot 53^\circ\ 36\tfrac{1}{2}' & = \underline{0{,}13251} \\
\text{l tg } 68^\circ\ 38' & = \text{l tg } \tfrac{1}{2}\,(\text{o} + \text{t}) & = 0{,}40771 \\
 & & \ 9{,}62076 \\
\text{l cot } \tfrac{1}{2}\,(107^\circ\ 13') & = \cot 53^\circ\ 36\tfrac{1}{2}' & = \underline{0{,}13251} \\
\text{tg } 29^\circ\ 32' & = \text{tg } \tfrac{1}{2}\,(\text{o} - \text{t}) & = 9{,}75327
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{ll}
\tfrac{1}{2}\,(\text{o} + \text{l}) & = 68^\circ\ 38' \\
\tfrac{1}{2}\,(\text{o} - \text{t}) & = 29^\circ\ 32' \\
\text{t} & = 39^\circ\ \ 6' \\
\text{o} & = 98^\circ\ 10'.
\end{array}
$$

Aus den ebenen Winkeln t und r und dem Kantenwinkel, den M mit AA′ = ½ (M : M′) bildet, und dem ebenen Winkel x : a kann man nun die Neigung von P : M′ und P : M nach der Formel $\sin A = \frac{\sin a \sin C}{\sin c}$ bestimmen.

$$
\begin{array}{ll}
\text{l sin } 72^\circ\ 47' & = 9{,}89109 \\
\text{l sin } 39^\circ\ \ 5' & = \underline{9{,}79965} \\
 & \ 9{,}77974 \\
\text{l sin } 39^\circ\ \ 6' & = \underline{9{,}79981} \\
\text{l sin } 72^\circ\ 43' & = 9{,}97993,
\end{array}
$$

also P : M = 107° 17′

und wenn wir den ebenen Winkel r mit c bezeichnen, so erhält man:

$$
\begin{aligned}
1 \sin 72^\circ\ 47' &= 9{,}98009 \\
1 \sin 39^\circ\ 5' &= \underline{9{,}79965} \\
&\ 9{,}77974 \\
1 \sin 37^\circ\ 8\tfrac{1}{2}' &= \underline{9{,}78088} \\
1 \sin 85^\circ\ 51' &= 9{,}99886,
\end{aligned}
$$

$$\text{also } P : M = 94^\circ\ 9'$$

Die Höhe des Prismas wurde durch die Fläche f bestimmt, die die Ecke A abstumpft, ihre Neigung gegen P betrug 110° 58′, als Mittel unserer Messungen; folglich f zur Fläche a = 38°; daraus berechnet man die Höhe des Prismas auf folgende Weise:

$$
\begin{aligned}
& 1 \cdot \cot 38^\circ &&= 0{,}10719 \\
1 \cot (P : M) = {} & 1 \cdot \cot 72^\circ\ 58' &&= \underline{9{,}48624} \\
& && \ 0{,}62095
\end{aligned}
$$

und, da cot (v : a) : cot (x : a) = ctg 38° : ctg 72° 58′, so ist

$$
\begin{aligned}
1 \cot (x : a) &= 1 \operatorname{ctg} 72^\circ\ 47' &&= 9{,}49118 \\
& && \ \underline{+\ 0{,}62095} \\
v : a &= 1 \operatorname{ctg} 37^\circ\ 41' &&= 0{,}11213 \\
& \ 1 \operatorname{ctg} 37^\circ\ 41' &&= 0{,}11213 = 1\ 1{,}2943 \\
& \ 1 \operatorname{ctg} 72^\circ\ 47' &&= 9{,}49118 = \underline{1 \cdot 0{,}30986} \\
& && \text{Höhe des Prismas} = 1{,}60416,
\end{aligned}
$$

denn wenn Fig. 10 den Durchschnitt des Prismas nach AA′ darstellt, so zieht man OO′, so dass diese Linie mit OA′ 37° 41′ macht, AO ist alsdann die Höhe des Prismas; ctg 37° 41′ giebt das Verhältniss der Linie b zu Oc an; cA′ ist = fA und ctg OAO′ giebt das Verhältniss von fA zu b an; folglich ctg 72° 47′ + cot 37° 4′ das Verhältniss von b zu AO oder der längeren Diagonale einer Fläche, perpendikulär den Seitenflächen des Prismas zur Höhe; die Diagonalen dieser Fläche geben das Verhältniss der dritten Achse zu diesen beiden; da tang 39° 5′ = 0,8122, so erhält man, wenn a die Höhe des Prismas, b die längere Diagonale und c die kürzere Diagonale einer der Seitenflächen perpendikulär durchs Prisma gelegten Fläche ist, folgende Werthe für die drei Dimensionen

$$
\begin{aligned}
a &= 1{,}6042 \\
b &= 1 \\
c &= 0{,}8122.
\end{aligned}
$$

Durch das Verhältniss der Kanten, die die Flächen c i l f n g k d h v e untereinander bilden, ist die Lage dieser Flächen bestimmt, und sie lassen sich leicht berechnen. Zeichnet man z. B. zuerst die Fläche f,

die der kürzeren Diagonale der Fläche P parallel ist, in die primitive Figur hinein, indem man sie durch OO′ legt, und zeichnet alsdann die Flächen so hinein, dass sie mit OI parallel ist und zugleich mit der längeren Diagonale der Fläche f parallel ist, beides folgt aus der beobachteten Lage, und fängt man von OI an, so trifft sie die Kante O′I′; eine Fläche, die die Kante E ersetzt, so gezeichnet, dass sie der längeren Diagonale von P parallel und die Fläche n ihrer Diagonale parallel ist, geht durch die Ecken I und I′. Aus denselben Gründen geht die Fläche k durch AI und A′I′, die Fläche c durch A und A′, die Fläche l durch EO und E′O′. Eine einfache Konstruktion zeigt gleichfalls, dass wenn m, welches die Kante zwischen f und g ersetzt, und der Kante zwischen M und P parallel ist, von IO an durchs Prisma gelegt wird, die Fläche EAO′I′ in der halben Höhe schneidet; denn wenn wir z. B. einen ähnlichen Fall für eine Fläche, die die Kante zwischen P und M′ ersetzt, weil die Zeichnung der primitiven Figur diesen Fall besser darstellt, bestimmen wollen, so ist Fig. 12 Ap A′q die Fläche c und Ez E′v die Fläche i; beide Flächen schneiden sich in nm, nm ist gleich Aq und Ez; eine Fläche parallel mit der Kante nm von EA an durchs Prisma gelegt, wird die Fläche OIA′E′ bei z und q schneiden; die Fläche Aq A′p ist die kürzere Diagonale der Fläche P parallel, folglich ist Ip = pE′, folglich schneidet die Fläche, die OI und nm parallel ist, die Fläche OIA′E′ in der Hälfte der Höhe, wenn man sie von EA an durchs Prisma legt; wie bei der Fläche m, so schneiden, wie dies aus dem Parallelismus der Kanten folgt, die Flächen ehd die ihnen auf ähnliche Weise, wie bei m die Fläche EAI′O′, entsprechenden Flächen oder Kanten.

Ich halte es für nothwendig, da diese Klasse von Krystallformen einige besondere Fälle für die Berechnung der Winkel darbietet, diese weitläufig hier anzuführen, da man aus dieser zugleich noch besser das Verhalten der einzelnen Flächen gegeneinander übersieht.

Fig. 10 stellt einen Durchschnitt der primitiven Figur nach AO dar; das Verhältniss der Kanten, die die Fläche c bildet, zeigt, dass, wenn man sie von A an durch die primitive Figur legt, sie durch die Ecke A′ geht. Folglich

$$\cot a + 2 \cot b = \cot c,$$

denn Af ist gleich O′k und Oc gleich O′f.

$$\begin{aligned} \cot a &= \cot 38^\circ &&= 1{,}280 \\ 2 \cot b &= 2 \cot 72^\circ\ 58' &&= \underline{0{,}6127} \\ \cot 27^\circ\ 51\tfrac{1}{4}' &= \cot c &&= 1{,}8927, \end{aligned}$$

also $c : a' = 27^\circ\ 51\tfrac{1}{4}'$; $c : P = 134^\circ\ 53\tfrac{1}{4}'$

Die Fläche d schneidet, wie ich angeführt habe, von A an durch die primitive Figur gelegt, OA′ in der Hälfte der Höhe bei g (Fig. 11), folglich

$$\frac{\cot a + \cot b}{2} + \cot b = \cot k$$

$$\begin{aligned} \cot a &= \cot 38^\circ &&= 1{,}280 \\ + \cot b &= \cot 72^\circ\, 58' &&= 0{,}3064 \\ & && \quad 2)\ \underline{1{,}5864} \\ & && \quad 0{,}7932 \\ & + \cot b &&= 0{,}3064 \\ & \cot 42^\circ\ 17' &&= 1{,}0996 = \cot k, \end{aligned}$$

also $d:P = 149^\circ\ 19'$; $d:a' = 42^\circ\ 17'$

Die Fläche e schneidet von O an durch die primitive Form gelegt OA, wie ich angeführt habe, in der Hälfte der Höhe, also bei i (Fig. 11), folglich

$$\frac{\cot b + \cot a}{2} - \cot b = \cot o$$

$$\begin{aligned} \cot b &= 0{,}3064 \\ + \cot a &= 1{,}280 \\ & \quad 2)\ \underline{1{,}5864} \\ & \quad 0{,}7932 \\ - \cot b &= 0{,}3064 \\ \cot o &= 0{,}4868 = 1 \cot 64^\circ\ 2\tfrac{1}{2}', \end{aligned}$$

also $e:a' = 64^\circ\ 2\frac{1}{2}'$
$e:P = 137^\circ\ \frac{1}{2}'$.

Die Neigung der Flächen ghi, die der längeren Diagonale der Fläche P parallel sind, werden ebenso berechnet, wie die vorhergehenden, die der kürzeren Diagonale parallel sind. Fig. 13 stellt einen Durchschnitt der primitiven Figur nach EI vor; die Fläche i trifft, wenn sie von E an durchs Prisma gelegt wird, die Ecke E′; a sei gleich x : a und b = v : a (Fig. 6 und 9), so ist cot a + cot b gleich der Höhe des Prismas, oder OA dividirt durch die längere Diagonale einer Fläche, die, den Flächen M perpendikulär, durchs Prisma gelegt ist und ein Rhombus ist. m sei gleich dem halben spitzen Winkel des Rhombus $= \frac{1}{2}(M:M')$, dann ist $\frac{\cot a + \cot b}{\tang m}$ die Höhe des Prismas, oder IE dividirt durch die kürzere Diagonale Ir (Fig. 13). Da nun I′q = Er, so folgt, wenn wir r die Neigung der Kante y zu b und o die Neigung von w zu b (Fig. 9) nennen,

$$\frac{\cot a + \cot b}{\operatorname{tang} m} + \cot r = \cot o$$

$$\begin{aligned}
l\,[\log]\,(\cot a + \cot b) &= l \cdot 1{,}60416 = 0{,}20524 \\
- l \operatorname{tang} 39^\circ\ 5' &= \underline{9{,}90966} \\
l\ 1{,}975 &= 0{,}29558 \\
l \cdot 0{,}1536 &= 9{,}18644 = l \cdot \cot 81^\circ\ 16' \\
l \cot o = l \cdot 2{,}1286 &= 0{,}32809.
\end{aligned}$$

Der Winkel o ist die Neigung der Kante w zu b; und aus dieser Neigung die Neigung der Fläche v zu b zu finden, addirt man l sin (x : a) = l sin 72° 46′

$$\begin{aligned}
l \cot o &= 0{,}32809 \\
+ \sin 72^\circ\ 47' &= \underline{9{,}98009} \\
&\ 0{,}30818 = l \cot 26^\circ\ 11\tfrac{1}{3}' = l \cot (i:b),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{also } i:b' &= 26^\circ\ 11\tfrac{1}{3}' \\
i:P &= 124^\circ\ 32\tfrac{1}{3}'.
\end{aligned}$$

Setzen wir i : b = w und P : b = s und g : b = d, so ist

$$\begin{aligned}
\cot w - 2 \cot s &= \cot d \\
\cot w &= 2{,}033 \\
- 2 \cot 81^\circ\ 39' = 2 \cot s &= \underline{0{,}2936} \\
\cot d &= 1{,}7394 = \cot 29^\circ\ 53\tfrac{2}{3}',
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{also } g:b &= 29^\circ\ 53\tfrac{2}{3}' \\
g:P &= 111^\circ\ 32\tfrac{2}{3}'.
\end{aligned}$$

Für h gilt dieselbe Konstruktion wie für d und e

$$\begin{aligned}
\cot w &= 2{,}033 \\
\cot s &= \underline{0{,}1468} \\
2) &\ \underline{1{,}8862} \\
&\ 0{,}9431 \\
- \cot s &= \underline{0{,}1468} \\
\cot (h:b) &= 0{,}7963 = \cot 51^\circ\ 28',
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{also } h:b &= 51^\circ\ 28' \\
h:P &= 133^\circ\ 7'.
\end{aligned}$$

In Fig. 14 stellt wxyz einen Durchschnitt vor, perpendikulär durch die Kanten OIE′A′, die Fläche n, wenn man sie von OI durch das Prisma legt, trifft, wie ich schon angeführt habe, die Kante O′I′ und geht von x nach z. Die Cot. des Winkels zxw ist zu bestimmen; er ist die Neigung der Fläche n zu M′.

cot a + cot b ist gleich OA′, dividirt durch die längere Diagonale, einen Rhombus, der perpendikulär den Seitenflächen durchs Prisma liegt; mit a und b werden dieselben Winkel wie gleich vorher bezeichnet (S. 198); zv ist gleich einer Linie, die auf zwei gegenüberstehenden Seiten des Rhombus perpendikulär steht, nun ist

$$\frac{\cot a + \cot b}{\sin \frac{1}{2}(M : M')} = \frac{OA}{zv}$$

und $$\frac{\cot a + \cot b}{\sin \frac{1}{2}(M : M')} \cos(o - 90) = \frac{xw}{zv},$$

o ist der ebene Winkel, den die Kanten OI und OA′ bilden.

$$\frac{xw}{zv} - \cot(P : M''') = \frac{xv}{zv} = \cot zxv$$

$$\begin{array}{rcl}
l(\cot a + \cot b) = l \cdot 1{,}60416 & = & 0{,}20524 \\
-\, l \sin \frac{1}{2}(M : M) = \sin 39^\circ\ 5' & = & \underline{9{,}79965} \\
 & & 0{,}40559 \\
+\, l \cos(o - 90) = l \cos 8^\circ\ 10' & = & \underline{9{,}99557} \\
l\ 2{,}5185 & = & 0{,}40116 \\
 & & 2{,}5185 \\
-\cot(P : M''') = -\cot 72^\circ\ 43' & = & \underline{0{,}31115} \\
\cot(n : M) & = & 2{,}20735 = 24^\circ\ 22\tfrac{1}{2}',
\end{array}$$

$$\begin{array}{rl}
\text{also } n : M' = & 24^\circ\ 22\tfrac{1}{2}' \\
n : P = & 97^\circ\ \ 5\tfrac{1}{2}'.
\end{array}$$

Für m gilt dieselbe Konstruktion, wie für e (Fig. 11).

$$\begin{array}{rcl}
\cot(n : M''') & = & 2{,}20735 \\
+\cot(P : M) & = & \underline{0{,}31115} \\
 & & 2{,}51850 \\
2) & & \overline{1{,}25925} \\
-\cot(P : M) & = & 0{,}31115 \\
\cot(m : M') & = & 0{,}94710 = \cot 46^\circ\ 31\tfrac{1}{3}',
\end{array}$$

$$\begin{array}{rl}
\text{also } m : M' = & 46^\circ\ 31\tfrac{1}{3}' \\
m : P = & 119^\circ\ \ 5\tfrac{1}{3}'.
\end{array}$$

Die Berechnung für n und l ist von der oben angeführten nur darin verschieden, dass die Neigung von P : M 94° 9′ und der ebene Winkel s der Fläche M 108° 38½′ beträgt.

$$\begin{array}{rcl}
\dfrac{l(\cot a + \cot b)}{\sin \frac{1}{2}(M : M')} & = & 0{,}40559 \\
l \cos 18^\circ\ 38\tfrac{1}{2}' & = & \underline{9{,}97664} \\
 & & 0{,}38223 = l\ 2 \cdot 411 \\
l \cot 85^\circ\ 51' & = & 8{,}86069 = l\ 0{,}07256
\end{array}$$

$$l \cot 2{,}411 - 0{,}07256 = l\ 2{,}3384 = 0{,}36884 = l \cot 23^\circ\ 29\tfrac{1}{2}',$$

also l : M′ = 23° 29½′
l : P = 109° 20½′

und auf ähnliche Weise berechnet ist

n : M′ = 21° 22′
n : P = 115° 31′.

Die wichtigeren Winkel sind folgende:

	M : M′ =	78° 10′
	P : a =	107° 2′
	P : b =	98° 21′
	x : a =	107° 13′
	y : b =	98° 44′
der ebene Winkel	r =	37° 8½′
„ „ „	t =	39° 6′
„ „ „	s =	108° 38½′
„ „ „	o =	98° 10′
	P : M =	94° 9′
	P : M′ =	107° 17′
	P : f =	110° 58′
	f : a =	58°
	P : c =	27° 51¼′
	c : a′ =	134° 53¼′
	P : d =	149° 19′
	d : a =	42° 17′
	P : e =	137° ½′
	e : a =	64° 2½′
	i : b′ =	26° 11⅓′
	P : i =	124° 32⅓′
	g : b =	29° 53⅔′
	g : P =	111° 32⅔′
	h : b =	51° 28′
	h : P =	133° 7′
	n : M′ =	24° 22½′
	n : P =	97° 5½′
	m : M′ =	46° 31½′
	m : P =	119° 5⅓′
	l : M =	23° 29½′
	l : P =	109° 20½′
	k : M″ =	21° 22′
	k : P =	115° 31′

Nach der Haüyschen Methode würde man diese Flächen auf folgende Weise bezeichnen müssen:

$$P\,M\,\overset{2}{\underset{c}{O}}\,\overset{4}{\underset{d}{O}}\,\overset{2}{\underset{f}{A}}\,\overset{4}{\underset{e}{A}}\,\overset{2}{\underset{i}{I}}\,\overset{2}{\underset{g}{E}}\,\overset{4}{\underset{h}{E}}\,\overset{1}{\underset{k}{D}}\,\overset{1}{\underset{n}{B}}\,\overset{2}{\underset{m}{B}}\,\overset{1}{\underset{l}{C}}\;{}^{1}\underset{a}{H}{}^{1}\;{}^{1}\underset{b}{G}{}^{1}$$

Die Zusammensetzung des unterschweflichtsauren Kalks ist durch Herschels Abhandlung über die unterschweflichtsauren Salze (the Edinburgh philosophical Journal Vol. I. No. 1. June 1819, p. 8) bekannt; er hat dort auch die Neigung von P, f und a zu einander angegeben, sich aber nicht weiter mit diesem Systeme beschäftigt; ich werde mich beim salpetersauren Quecksilberoxydul nachher auf diese Winkel beziehen. Die unterschweflichtsauren Salze sind so zusammengesetzt, dass der Sauerstoff der Basis sich zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 2 verhält; es giebt vier verschiedene Methoden sie darzustellen. Die bequemste ist, durch Schwefelnatrium, Schwefelcalcium oder Schwefelstrontium schweflichtsaures Gas streichen zu lassen; das unterschweflichtsaure Salz ist in der Auflösung enthalten, Schwefel und Schwefelwasserstoff bilden sich, und zugleich etwas schweflichtsaures Salz. Wenn man dieselben Schwefelmetalle der atmosphärischen Luft aussetzt, z. B. Schwefelnatrium, so bildet sich gleichfalls unterschweflichtsaures Natron, indem die Hälfte des oxydirten Natriums mit der durch Oxydation des Schwefels gebildeten unterschweflichten Säure aus der Auflösung krystallisirt, die andere Hälfte zuerst in kaustischem Zustande sich befindet, bald aber sich mit der Kohlensäure der Luft zu kohlensaurem Natron verbindet.*) Wenn man Zink in schweflichter Säure auflöst, bildet sich gleichfalls unterschweflichtsaures Zinkoxyd, indem sich keine Gasart entwickelt und das Zink sich, indem es der schweflichten Säure Sauerstoff entzieht, oxydirt; die Hälfte des gebildeten Zinkoxyds verbindet sich mit der gebildeten unterschweflichten Säure zu einem neutralen Salze, die andere Hälfte ist mit schweflichter Säure verbunden in der Flüssigkeit, aus der es herauskrystallisirt; das unterschweflichtsaure Salz habe ich nicht aus dieser Auflösung krystallisirt erhalten können. Ferner erhält man diese Salze durch Digeriren der krystallisirten schweflichtsauren Salze mit Schwefel, die basisch reagiren und in denen der Sauerstoff der Basis sich zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 2 verhält.

*) Aus dieser Auflösung krystallisirt ein wasserhaltiges kohlensaures Natron heraus, in welchem der Sauerstoff der Basis sich zum Sauerstoff des Wassers wie 1 : 6 verhält, statt dass im gewöhnlichen kohlensauren Natron das Verhältniss wie 1 : 12 ist; diese Verbindung erhält man gleichfalls zuweilen, wenn man durch gegenseitige Zersetzung des Kochsalzes und der Pottasche kohlensaures Natron erzeugen will.

7.

Ueber die Veränderung

der doppelten Strahlenbrechung durch die Wärme.

Pogg. Ann. 8, 1826, S. 519; ein Auszug in B. J. 1828, S. 198, u. 1829, S. 40—42.

Ueber diesen Gegenstand ist im verflossenen Novembermonat in einer Sitzung der hiesigen Akademie von Herrn Professor Mitscherlich eine Vorlesung gehalten worden, von der hier, da sie dem Leser in einem der nächsten Hefte ausführlich mitgetheilt wird, einstweilen die folgende Notiz eine Stelle finden mag.

Bei Untersuchung des Einflusses der Wärme auf die doppelte Strahlenbrechung mehrerer Substanzen hat Herr Professor Mitscherlich gefunden, dass der Gyps in dieser Beziehung unter allen krystallisirten Körpern die grösste Veränderung erleidet. In gewöhnlicher Temperatur verhält sich der Gyps bekanntlich wie ein zweiachsiger Krystall, und es bilden die optischen Achsen desselben einen Winkel von ungefähr 60°. Erhöht man die Temperatur, so wird dieser Winkel kleiner, und bei einer Temperatur von ungefähr $73\frac{1}{2}$° R. fallen die optischen Achsen zusammen, so dass alsdann die Erscheinungen denen bei einem einachsigen Krystalle gleich werden. Jenseits dieser Temperatur gehen die Achsen wiederum auseinander und zwar in einer Ebene, die auf der früheren senkrecht steht. Beim Erkalten finden dieselben Erscheinungen in umgekehrter Ordnung statt. Die Aenderungen geschehen mit zunehmender Temperatur in einem steigenden Verhältnisse. Die Achsen der doppelten Strahlenbrechung bleiben unverändert.

8.

Ueber die Veränderung

der doppelten Strahlenbrechung durch die Wärme.

(Siehe Tafel VI.)

(Nach einem im Nachlass vorgefundenen Manuskript von einem Vortrag wortgetreu veröffentlicht, welcher im Nov. 1825 vor der Akad. d. Wissensch. Berlin gehalten war.)

Aus einer Reihe von Versuchen mit Krystallen aus den verschiedenen Systemen, die ich in einer früheren Abhandlung bekannt gemacht habe, folgt, dass die Wärme die krystallisirten Körper nach ihrer verschiedenen Form verschieden ausdehnt. Körper, die zum regulären System gehören, in denen die Materie nach allen Richtungen gleich angeordnet ist, werden nach allen Richtungen gleich ausgedehnt. Die Krystalle, deren Form zum rhomboëdrischen oder quadratoktaëdrischen System gehört, zeigen

in der Richtung der Hauptachse die grösste Verschiedenheit der Ausdehnung mit den Richtungen, die perpendikulär auf der Richtung der Hauptachsen stehen; nach diesen ist aber die Ausdehnung gleich, und ebenso ist auch die Anordnung der Materie in diesen Krystallen. In den Krystallen aber, die zum rhombenoktaëdrischen System und zu den Systemen von Krystallen gehören, in denen die Anordnung der einzelnen Theile nach den drei Richtungen verschieden ist, ist auch die Ausdehnung der Körper durch die Wärme verschieden. Die Resultate über die Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme stimmen ganz mit den Thatsachen überein, die man über die Veränderungen, welche das Licht in den Krystallen von verschiedener Form erleidet, bisher erhalten hat. Im regulären System findet keine doppelte Strahlenbrechung statt; im Quadratoktaëder und Rhomboëder ist sie nach der Richtung der Hauptachse und der beiden perpendikulär darauf stehenden Achsen verschieden, aber nach diesen beiden bleiben die Werthe des ausserordentlichen und ordentlichen Strahles sich gleich; bei den anderen Systemen dagegen sind sie auch nach diesen Richtungen verschieden.

Ich habe schon in meiner erwähnten Abhandlung verschiedene Beobachtungen angeführt, um irgend einen Zusammenhang zwischen der Länge der Achsen der Krystalle oder der Entfernung der Atome und ihrer Ausdehnung durch die Wärme zu finden. Diese Art der Untersuchung macht eine Bestimmung der absoluten Ausdehnung und der Kapacität der Krystalle für die Wärme nothwendig; beide Untersuchungen gehören zu den schwierigsten und würden, wenn sie bei mehreren Körpern angestellt werden sollen, mehrere Jahre erfordern.

Da das Licht nun und die Wärme ganz gleichartige Erscheinungen zeigen und wir beim Licht viel schnellere Beobachtungen anstellen können als bei der Wärme, so habe ich mir vorgesetzt, zuerst zu versuchen, ob sich irgend ein Zusammenhang zwischen der doppelten Strahlenbrechung und der Länge der Achsen der Krystalle oder, was dasselbe ist, zwischen der doppelten Strahlenbrechung und der Entfernung der Atome finden lasse.

Dass ein Zusammenhang stattfinden müsse, zeigen offenbar die verschiedenen Erscheinungen in den drei verschiedenen Klassen der Krystalle. Ich habe zuerst die Klasse gewählt, die die einfachste Erscheinung zeigt; ich habe die doppelte Strahlenbrechung von einer grossen Anzahl Krystalle, die zum rhomboëdrischen und quadratoktaëdrischen System gehören, gemessen; ich will einige davon anführen.

Rhomboëder Corund	0,8902		—	$< 86^\circ\ 6'$
Turmalin	2,333	rother	—	$< 133^\circ\ 26'$
„	2,383	grüner	—	
Kalkspath	18		—	$< 105^\circ\ 5'$

Sechsseitiger Säule-Apatit	0,2922	—	$<$ 99° 3′
„ „ Beryll	0,5802	—	$<$ 81° 58′
„ „ Quarz	1	+	$<$ 76° 26′

Am besten verfährt man, wenn man die Form dieser Körper mit der eines Körpers aus dem regulären System vergleicht, so z. B. das Rhomboëder mit dem Würfel. Danach müsste dann freilich der Kalkspath eine starke Strahlenbrechung haben, aber der Turmalin eine noch grössere; allein dies Rhomboëder können wir wiederum mit Granatdodekaëder vergleichen; der Beryll müsste eine höchst unbedeutende Strahlenbrechung haben, da er auf wenig Minuten die Winkel der regulären sechsseitigen Säule hat. Wir könnten zwar dadurch eine Erklärung für die Grösse der Strahlenbrechung suchen, dass bei der regulären sechsseitigen Säule die Atome zwar gleich voneinander entfernt liegen, dass aber in der einen Richtung der regulären Säule vier Atome, die mit anderen einen Winkel von 90° machen, liegen, in der anderen drei Atome, die einen Winkel von 60° machen. Die grosse Masse der Materie in dieser einen Richtung könnte also einen Einfluss auf die doppelte Strahlenbrechung haben.

Man sieht hieraus offenbar, dass man, um aus diesen Zahlen einen Zusammenhang der doppelten Strahlenbrechung und der Krystallfigur zu finden, zu sehr vagen Konjekturen seine Zuflucht nehmen muss. Ich hielt es daher für nothwendig, zuerst noch andere Elemente, welche Einfluss auf die doppelte Strahlenbrechung haben konnten, zu untersuchen, und zwar zuerst, ob die doppelte Strahlenbrechung allein abhängig sei von der Krystallfigur der Körper, d. h. von der Form und Entfernung der Atome, oder ob die chemische Natur einen Einfluss darauf habe.

Zu dieser Untersuchung habe ich das arseniksaure und phosphorsaure Kali und das arseniksaure und phosphorsaure Ammoniak angewandt.

Arseniksaures Kali	Quadratoktaëder	5,971 —	Weitere Zahlen im Manuskript nicht angegeben.
	„	5,929 —	
Phosphorsaures Kali	„	4,853 —	
Arseniksaures Ammoniak	„	6,507 —	
	„	6,449 —	
Phosphorsaures Ammoniak	„	5,290 —	
	„	5,322 —	

Aus diesen Versuchen folgt, dass bei Platten von gleicher Dicke die arseniksauren Salze eine grössere Differenz der doppelten Strahlenbrechung hervorbringen. Ohne der chemischen Natur einen eigenthümlichen Einfluss auf die Differenz zuzuschreiben kann es nun sein, dass entweder die Materie in der einen Verbindung dichter angeordnet sei als in der anderen; das spezifische Gewicht, das hier, mit dem Atomen-

gewicht verglichen, entscheiden müsste, gab in dieser Hinsicht kein befriedigendes Resultat. Oder die einfache und doppelte Strahlenbrechung konnten zugleich durch andere Ursachen vermehrt worden sein; ich habe von diesen vier Salzen die einfache Strahlenbrechung gemessen, aber es fand sich, dass auch die Verschiedenheit, die in dieser Hinsicht die arseniksauren Salze zeigten, nicht hinreichend war, um diese Verschiedenheit in den Werthen der doppelten Strahlenbrechung zu erklären, denn es hätte die Zunahme ungefähr $\frac{1}{6}$ betragen müssen, sie war aber bedeutend geringer. Diese letzteren Versuche sind nur mit dem Goniometer gemacht; ich habe mir nachher ein genaues Instrument, um die einfache Strahlenbrechung zu bestimmen, anfertigen lassen und werde diese Versuche noch einmal wiederholen und sie im Detail der Akademie vorlegen.

Da ich eines genaueren Instrumentes bedurfte, meine Versuche fortzusetzen, und mir schon aus diesen Versuchen zu folgen schien, dass allerdings noch von anderen Momenten als von der blossen Form die Werthe der doppelten Strahlenbrechung abhängig seien, so verliess ich diese Versuche vorläufig, um diese Momente aufzusuchen.

Herr Fresnel und ich haben schon vor mehreren Jahren in einem gemeinschaftlichen Versuch gefunden, dass die doppelte Strahlenbrechung durch die Wärme verändert wurde, und dass diese Veränderung in einem engen Zusammenhange stehe mit der ungleichen Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme. Ich habe diese Untersuchung wieder aufgenommen, um vielleicht hierdurch die Differenz der doppelten Strahlenbrechung, die man in den isomorphen Körpern beobachtet, zu finden. Doch ehe ich meine Versuche und das Resultat, wozu sie geführt haben, anführe, will ich das Instrument beschreiben, dessen ich mich zur Bestimmung der doppelten Strahlenbrechung bediene.

Wenn ein Lichtstrahl durch einen Krystall geht, der nicht zum regulären System gehört, so theilt er sich, die Indifferenzpunkte ausgenommen, in zwei Lichtstrahlen, deren Polarisationsebenen rechtwinkelig gegeneinander sind. Liegt die Richtung des Strahles nicht der Achse parallel oder ihr perpendikulär, so ist die Richtung beider Lichtstrahlen verschieden, und der Winkel, den sie verhältnissmässig zu ihrer Lage gegen die Achse der doppelten Strahlenbrechung machen, ist um so grösser, je grösser die doppelte Strahlenbrechung der Substanz es ist; man kann diesen Winkel durch Schleifen von Prismata so vergrössern, dass sein Werth sich ziemlich genau bestimmen lässt, und so die Stärke der doppelten Strahlenbrechung bestimmen. Dies ist die ältere Methode, die keine grosse Genauigkeit zulässt. Ist dagegen bei den einachsigen Krystallen die Richtung des Strahles der Achse perpendikulär, oder bei den zweiachsigen Krystallen mit einer der drei Achsen der doppelten

Strahlenbrechung parallel, so bleibt der eine Strahl hinter dem anderen zurück, die Richtung bleibt aber für beide dieselbe. Zwei Lichtstrahlen, die aufeinander treffen, wenn z. B. ihre Längendistanz etwas über 0,000620 mm beträgt, geben eine bestimmte Farbe, und es werden so die Farben erzeugt, die unter dem Namen von Newtonschen Farbenringen bekannt sind; man sagt alsdann, dass die beiden Lichtstrahlen interferiren. Wenn nun ein Lichtstrahl durch ein so dünnes Blättchen Quarz oder Gyps hindurchgeht, dass die beiden Lichtmassen interferiren können, so würden die Blättchen eine eigenthümliche Farbe zeigen; die Interferenz findet aber nicht statt, weil zwei Lichtstrahlen, die ganz perpendikulär polarisirt sind, untereinander nicht interferiren; es ist daher nothwendig, dass man polarisirtes Licht durch einen Krystall hindurchgehen lässt und, sei es durch einen Turmalin oder einen Kalkspath, die Polarisationsebene der beiden Lichtstrahlen parallel macht.*) Wenn man durch eine Quarzplatte, die parallel mit der Achse geschliffen ist, einen Lichtstrahl durchgehen lässt, so theilt er sich in zwei Lichtstrahlen von verschiedener Schnelligkeit, in den ausserordentlichen und ordentlichen. Wenn man mit dieser Platte eine andere ganz gleiche Platte kreuzt, so wird der ausserordentliche Strahl in dieser Platte zum ordentlichen und der ordentliche zum ausserordentlichen, und bei gleicher Dicke der Platten wird die Veränderung, die in der Schnelligkeit der beiden Strahlen in der ersten Platte entstanden, in der zweiten vollständig wieder aufgehoben werden; und man wird, wenn man durch die beiden Platten mit einem perpendikulär gehaltenen Turmalin auf eine horizontale Platte, die das zurückgeworfene Licht vollkommen polarisirt, sieht, die eine ganz schwarz erblicken. Hat die eine Platte eine etwas verschiedene Dicke von der anderen, so werden die Farben der Interferenz sichtbar. Die Verschiedenheiten des ausserordentlichen und ordentlichen Strahles im Quarz sind bekannt; wenn man den Werth der doppelten Strahlenbrechung in anderen Substanzen untersuchen will, braucht man also nur zu untersuchen, wie dick die Quarzplatte sein muss, um die doppelte Strahlenbrechung, die durch eine Platte, deren Dicke man bestimmt hat, hervorgebracht ist, vollständig aufzuheben. Um eine Quarzplatte von verschiedener Dicke zu haben, habe ich aus einer Säule einen etwa 4 Zoll langen Keil a (siehe Taf. VI) mit einer sehr geringen Neigung der einen Fläche gegen die Achsen schleifen lassen. Dieser Keil ist mit seinen Rändern in Messing gefasst; die Einfassung b trägt oben eine Theilung, und zwar ist sie in 100 Theile getheilt. Dieser Keil ist in einer viereckigen Hülse c verschiebbar; an diese Hülse ist ein

*) Fresnel hat in seiner Optik die dazu nothwendigen Bedingungen und ihren Grund sehr weitläufig auseinandergesetzt.

Rohr d befestigt, so dass man durch das Rohr nur den Keil sehen kann und, indem man den Keil verschiebt, die verschieden dicken Stellen des Keils vor dem Auge vorbeigehen. Der Keil ist so weit von dem einen Ende des Rohres entfernt, als das Auge es erfordert, um den Keil recht deutlich zu sehen. Nahe am Keil ist im Rohr ein Faden, um einen bestimmten Punkt zu haben, und die Hülse, in welcher der Keil sich bewegt und das Rohr befestigt ist, trägt einen Nonius e, der die Theilung des Keiles noch in 10 Theile theilt; am Ende des Rohres sind zwei kleine Kappen angebracht mit einer kleinen Oeffnung, die erste, um kleine Krystalle, deren doppelte Strahlenbrechung man bestimmen will, heraufzusetzen, die zweite und oberste für den Turmalin. Ausserdem habe ich eine grosse Anzahl von Quarzplatten schleifen lassen, um die verschiedensten Dicken zu haben. Die Theilung auf dem Keil habe ich dadurch bestimmt, dass ich untersuchte, wieviel von der Theilung des Keils durch eine Platte von einer bestimmten Dicke kompensirt würde; jeder Theil, den der Nonius angiebt, entspricht 2,793 Tausend Theilen eines Millimeters. Gesetzt, ich könnte nun das Doppelte dieser Theilung beobachten, so beträgt dies bei der Dicke einer Platte von 5 mm $\frac{1}{1000}$ der Differenz des ausserordentlichen und ordentlichen Strahles im Quarz, und da sich der ausserordentliche zum ordentlichen im Quarz wie 1000 : 1006 verhält, so beträgt dies $\frac{6}{1000000}$. Das ganze Instrument korrigirt sich durch sich selber, indem man die verschiedenen Platten miteinander und durch den Theil kompensirt und so ihren Werth bestimmt. Im Quarz ist in der Undulationstheorie der ausserordentliche Strahl schneller; alle Krystalle, in denen dies der Fall ist, müssen daher mit dem Quarz gekreuzt werden; diejenigen aber, in denen der ordentliche schneller ist, legt man so, dass die Richtung ihrer Achse und die des Quarzes dieselbe ist. Die Dicke der Krystalle habe ich durch das Sphärometer gemessen.

Dies Instrument habe ich jetzt dahin verbessert, dass ich zwei Keile a und f genommen habe, deren Spitzen übereinander geschoben werden, so dass ich durch das Uebereinanderliegen der beiden Keile eine Platte mit zwei parallelen Flächen erhalte, welche mir eine fünf- bis zehnfach grössere Genauigkeit giebt, als das früher angewandte Instrument. Mit diesem Instrumente habe ich die Veränderung der doppelten Strahlenbrechung durch Wärme auf folgende Weise gefunden. In einem viereckigen Glase befestigte ich den Krystall, goss das Glas voll Oel, stellte es alsdann in einem Sandbade über eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge; das polarisirte Licht kam von einer geneigten Glasplatte, so dass es horizontal durch den Krystall ging; an der anderen Seite des Glases in einer kleinen Entfernung hatte ich das Instrument angebracht; mit einer gewissen Höhe des Dochtes liess ich

das Gefäss solange erhitzen, bis die Temperatur wenigstens eine Viertelstunde dieselbe blieb, dann machte ich die Beobachtungen. Ich konnte alsdann annehmen, dass der Krystall im Oele die Temperatur des Oels vollkommen angenommen habe; gewöhnlich liess ich alsdann das Oel um 1° erkalten und nachher erhitzte ich es wieder, um zu sehen, ob durch das Erkalten eine Veränderung eintreten würde; beim Gyps geschah dies jedesmal. Ich habe eine grosse Anzahl durchsichtiger Körper untersucht; da ich aber beim Gyps ein Resultat gefunden habe, welches die anderen Beobachtungen ganz überflüssig macht, so will ich diese nur anführen. Da der Gyps in einer Richtung sehr leicht zu spalten ist, so ist es ausserordentlich schwer, Flächen perpendikulär dem blätterigen Bruch zu schleifen; dies gelingt jedoch recht gut, wenn man erst das ganze Stück, was man wegnehmen will, mit einem sehr scharfen Messer abschabt.

Ich will zuerst die Werthe der doppelten Strahlenbrechung nach der Beobachtung anführen: cc ist die Achse, die perpendikulär auf den blätterigen Bruch steht; zwischen den übrigen Achsen aa und bb und der Krystallfigur habe ich bis jetzt noch keinen Zusammenhang finden können.

Temp. 12° cc = 1
bb = 0,255
aa = 0,7618.

Die optischen Achsen oder die Richtungen, in welcher der ordentliche und ausserordentliche Strahl gleich sind, neigen sich unter 60°, die Achse aa theilt dieser in zwei gleiche Theile. Aus der Länge zweier Achsen lassen sich nach dem Fresnelschen Gesetze die Neigung sowohl der optischen Achsen als auch die Grösse der dritten Achse finden; wenn cc = 1 und bb = 0,255 ist, so ist danach aa = 0,744, und die Neigung der optischen Achse = 60°, welches sehr genau mit der Beobachtung übereinstimmt.

Der Werth der Achse cc = 1, welche bei dieser Temperatur dieselbe Strahlenbrechung wie der Quarz hat, wurde durch Temperaturerhöhung auf folgende Weise verändert.

Temp.	$9\frac{1}{2}$ ° R	=	$0,293\frac{1}{2}$
	$103\frac{1}{2}$ ° R	=	0,137
	94 °	=	$0,156\frac{1}{2} \times 2,793 = 0,4364$
also	1 °	=	0,00464
Temp.	14 °	=	0,2845
	54 °	=	0,221
	94 °	=	0,160
	80 °	=	$0,1245 \times 2,793 = 0,34772$
also	1 °	=	0,004346

Temp.	$22\frac{3}{4}°$	$= 0,272$
	$19°$	$= 0,277$
	$12\frac{1}{2}°$	$= 0,287\frac{1}{4}$
	$52\frac{1}{2}°$	$= 0,218\frac{1}{2}$
	$72\frac{1}{2}°$	$= 0,187$
	$92\frac{1}{2}°$	$= 0,155$
	$15°$	$= 0,282\frac{1}{2}$
	$9°$	$= 0,294\frac{1}{2}$
	$89°$	$= 0,159$
	$86°$	$= 0,165$
	$49°$	$= 0,220$
	$46°$	$= 0,224$
	$29°$	$= 0,257$
	$9°$	$= 0,294\frac{1}{2}$
	$92\frac{1}{2}°$	$= 0,155$
	$83\frac{1}{2}°$	$= 0,139\frac{1}{2} \times 2,793$
also	$1°$	$= 0,004664$

$$72\frac{1}{2}° - 9° = 0,1075 \times 2,793 = 0,3002475$$

$$\frac{0,3002475}{3,527} = 0,08513 \quad \frac{0,08513}{63\frac{1}{2}} = 0,00134$$

Die Dicke der Platte betrug 3,527; die Veränderung betrug also zwischen $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{9}$ des ganzen Werthes der doppelten Strahlenbrechung; 1° veränderte die Strahlenbrechung um 0,001322 des ganzen Werthes; bei einer Temperatur von ungefähr 720° R. müsste der Gyps ein Quadratoktaëder sein; dies trifft jedoch noch früher ein, da die Veränderung der doppelten Strahlenbrechung, wie schon aus diesen Versuchen hervorgeht, mit der Temperatur zunimmt, und zwar würde er ein Quadratoktaëder mit negativer doppelter Strahlenbrechung sein, wie beim Kalkspath.

Die Achse bb wurde auf die merkwürdigste Weise verändert; schon bei 60° bemerkte man ohne Kompensation des Quarzes Farben, ein Beweis, dass die optischen Achsen sich näherten und bei $73\frac{1}{4}°$, das Resultat vieler genauer Beobachtungen, zeigte sich der ordentliche und ausserordentliche Strahl von gleicher Länge, das schwarze Kreuz mit seinen farbigen Ringen erschien ganz so wie bei Quadratoktaëder und Rhombenoktaëder, und über diese Temperatur hinaus trennten sich wieder die optischen Achsen und zwar so, dass sie nun zwischen cc und dd lagen. Das Oktaëder hat eine positive doppelte Strahlenbrechung wie beim Quarz.

Die Dicke des Krystalles betrug 14,380 und wurde kompensirt durch 3,671 bei $9\frac{3}{4}$.

Bei $49\frac{1}{4}°$ kompensirte der Gyps 1,519
„ $9\frac{3}{4}°$ „ „ „ 3,671
„ $39\frac{1}{2}°$ „ „ „ 2,152

also 1° zwischen $9\frac{3}{4}$ — $49\frac{1}{4}$ 0,0545 mm
24° „ $9\frac{3}{4}$ — $49\frac{1}{4}$ 1,519 „
1° „ $49\frac{1}{4}$ — $73\frac{1}{4}$ 0,0633 „
1° „ $9\frac{3}{4}$ — $73\frac{1}{4}$ 0,05781 „

bei $41\frac{1}{2}°$ kompensirte der Gyps 1,966
„ $73\frac{1}{4}°$ „ „ „ 0
1° zwischen $41\frac{1}{2} — 73\frac{1}{4} =$ 0,062 mm

1° veränderte die doppelte Strahlenbrechung um $\frac{0,05781}{3,671} = 0,0157$ des Werthes vom Quarz oder der Strahlenbrechung bei der Temperatur $9\frac{3}{4}$; aber $= \frac{0,05781}{14,38} = 0,00402$ des Werthes von der doppelten Strahlenbrechung des Gypses selbst.

Aus diesen Verhältnissen folgt offenbar, dass die Veränderung der Strahlenbrechung in einem steigenden Verhältniss mit der Temperatur zunahm.

Die Achse aa wurde auf folgende Weise verändert:

Temp. 11° = 7,676
58° = 8,7186
77° = 9,332

also 1° zwischen 11° — 58° = 0,0222
1° „ 58 — 77 = 0,3176

Temp. 11° = 7,410
100° = 9,651
90° = 9,393
80° = 9,017
60° = 8,443

100° = 9,651
80° = 9,017
20° = 0,634

also 1° zwischen 80 — 100 = 0,0317

80° = 9,017
60° = 8,443
20° = 0,574

also 1° zwischen 60 — 80 = 0,0287

$$\begin{array}{r} 60^\circ = 8{,}443 \\ 11^\circ = 7{,}410 \\ \hline 49^\circ = 1{,}033 \end{array}$$

also 1° zwischen 11 — 60 = 0,0211

$$\begin{array}{r} 100^\circ = 9{,}651 \\ 11^\circ = 7{,}410 \\ \hline 89^\circ = 2{,}239 \end{array}$$

also 1° zwischen 11° — 100° = 0,02505

Die Dicke der Platte betrug 10,216.

$\frac{0{,}02505}{10{,}216} = 0{,}00245$ beträgt die Veränderung der doppelten Strahlenbrechung.

Berechnen wir aus diesen Versuchen, wieviel diese Achse bei $73\frac{1}{4}$ abweicht, wo der Gyps ein einachsiger Krystall wird, so beträgt dies

$$80^\circ = 9{,}017 - 6\tfrac{3}{4}^\circ \times 0{,}0287 = 0{,}1938$$

$$\frac{9{,}017 - 01938}{10{,}216} = 0{,}8636$$

wozu noch, da wegen der Stellung des Gypses er bei 11° nur 0,736 statt 0,7618 kompensiren sollte, 0,0268 hinzuzufügen sind.

Die Achse aa kompensirt also bei $70\frac{1}{4}^\circ$ = 0,8894,
die Achse cc bei derselben Temperatur = 0,915.

Der Krystall ist also auch nach der Beobachtung der Ausdehnung dieser Achsen a und c, deren Werth nur soviel voneinander abweicht, als dies bei solchen Beobachtungen unvermeidlich ist, ein einachsiger bei $73\frac{1}{4}^\circ$.

Der Werth der doppelten Strahlenbrechung vermehrt sich nach der Achse aa, wenn die Temperatur steigt; fällt sie aber, so nimmt sie so ab, dass sie zuletzt aufgehoben wird und wiederum ein Quadratoktaëder oder einachsiger Krystall entsteht; ist die Abnahme gleichmässig wie zwischen 11° — 100°, so tritt dies ein bei

— 284°

und der Gyps verhält sich dann wieder wie ein Quadratoktaëder oder Rhomboëder und zwar, was die Art der doppelten Strahlenbrechung anbetrifft, wie der Kalkspath, also negativ.

Die Veränderungen, welche die doppelte Strahlenbrechung nach den drei Achsen durch die Temperatur erleidet, ist, wenn man diesen Werth der Achse cc bei $73\frac{1}{4}^\circ$ oder den Quarz als Einheit annimmt, für jeden Grad R. von 9° — $73\frac{1}{4}^\circ$ für

cc = 0,001322
bb = 0,00402
aa = 0,00233.

Allgemeine Gesetze über ein Verhältniss dieser Zahlen, über die Zunahme der Ausdehnung mit der Temperaturerhöhung, sowie über den Zusammenhang zwischen der Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme muss ich noch jetzt aufschieben, obgleich ich, was dies letztere anbetrifft, schon genaue Versuche angestellt habe, die gleichfalls beweisen, dass der Gyps sich mehr als irgend ein anderer Körper ungleichmässig durch die Temperatur ausdehnt; und es scheint mir sogar nicht unwahrscheinlich, dass das Volumen des Gypses sich durch Erwärmen vermindern könne.

Es war zu natürlich, die ungleiche Ausdehnung der Gypskrystalle dem Wassergehalt desselben zuzuschreiben, als dass ich nicht Körper untersucht hätte, die eine viel grössere Quantität Wasser enthielten, diese Erscheinungen also noch auffallender zeigen mussten. Schwefelsaure Bittererde (Magnesia) zeigt die merkwürdige Eigenschaft, dass sich ihre Krystallfigur bei 45° ändert. Obgleich sie 14 pCt. Wasser enthält, so verändert sich der Werth der doppelten Strahlenbrechung nur höchst unbedeutend.

Ich habe mehrere Körper, welche im rhomboëdrischen System krystallisiren, z. B. den Quarz bis 150°, erhitzt; er blieb Rhomboëder. Kein Rhomboëder ging in ein anderes System über.

Aus diesen Versuchen, die ich angeführt habe, folgt:

1. dass die Eigenschaft, in einem hohen Grade die doppelte Strahlenbrechung zu verändern, dem Gyps eigen ist, und dass wir keine analoge Erscheinung und keinen Grund kennen, der dies erklärte;
2. dass wir eine bisher unbekannte Kraft in den Krystallen haben kennen gelernt, deren Wirkungen sich genau beobachten lassen, und die der Rechnung unterworfen werden kann;
3. dass, da der Gyps
 bei einer Temperatur von $-$ 284°
 negativ einachsig,
 bei einer Temperatur von $+$ $73\frac{1}{4}$°
 positiv einachsig,
 bei einer Temperatur von $+$ 720°
 negativ einachsig
 wird und alle Achsen abwechselnd Hauptachsen werden, man erst den Einfluss der Temperatur untersuchen müsse, ehe man irgend einen Zusammenhang zwischen der doppelten Strahlenbrechung und der Krystallfigur suchen darf.

9.

Ueber die Ausdehnung
der krystallisirten Körper durch die Wärme.
(Siehe Tafel V, Fig. 1 bis 4.)

Pogg. Ann. 10, 1827, S. 137—152; ausserdem veröffentlicht in Abhandl. d. Königl. Akad. d. Wissensch., Berlin 1825, S. 201—212; Ann. Chim. 32, 1826, S. 111; Quart. J. of Sc. 22, 1827, S. 108—139; ein kurzer Auszug in B. J. 1829, S. 40.

In den letzteren Jahren haben wir eine grosse Menge neuer und wichtiger Thatsachen über das Verhältniss der wägbaren Materie zur Wärme erhalten, und die Resultate dieser Thatsachen würden noch bedeutender geworden sein, wenn eine genaue Bestimmung nicht durch die Art, Versuche über diesen Gegenstand anzustellen, mit fast unüberwindlichen Schwierigkeiten verknüpft wäre. Zwei Hauptfragen sind in dieser Hinsicht zu beantworten: wie gross nämlich die relative Quantität Wärme ist, die sich mit den Körpern verbindet, und welchen Gesetzen die Veränderungen, die diese durch die Wärme erleiden, unterworfen sind. Die erste Frage ist durch Dulongs Untersuchungen für die einfachen Körper beantwortet und die Richtigkeit der Resultate seiner Untersuchungen ist durch Haycrafts Versuche über die Gasarten bestätigt worden. Die zweite Frage ist für die Gasarten durch Gay-Lussacs Beobachtungen beantwortet, für die tropfbar-flüssigen und festen Körper haben wir dagegen noch kein Gesetz und über die festen Körper, in denen die Materie regelmässig angeordnet ist, auch noch keine Beobachtung.

Die Wärme, wenn sie zur wägbaren Materie hinzukommt, dehnt diese, wenn sie ihren Aggregatzustand nicht ändern, aus, nur das Wasser, so weit unsere Beobachtungen reichen, macht von 0°—4,1° eine Ausnahme. Ist die Materie nach allen Richtungen gleich angeordnet, so wird die Ausdehnung nach allen Richtungen dieselbe sein; ist sie verschieden nach verschiedenen Richtungen angeordnet, so muss unter gewissen Bedingungen die Ausdehnung nach den verschiedenen Richtungen verschieden sein, z. B. wenn wir uns vorstellen, dass die Repulsivkraft der einzelnen Theile der Materie durch hinzukommende Wärme vermehrt wird, so muss in der Richtung, in welcher die Atome sich am nächsten liegen, die Ausdehnung am stärksten sein. Für jede Spekulation über die Natur der Materie und über das Verhältniss der Materie zur Wärme ist die Bestimmung dieser Thatsache nothwendig, besonders wichtig ist sie noch, da auf der Anordnung der Materie die Krystallform der Körper beruht. Ich werde die Beobachtungen, die ich über die Ausdehnung der krystallisirten Körper angestellt habe, so zusammenstellen, wie die Resultate derselben mit denen, die wir über die Krystallform und doppelte Strahlenbrechungen erhalten haben, zusammenhängen.

Die Ausdehnung der Körper nach einer bestimmten Richtung hat man bisher nur mit grossen Stäben beobachtet, eine Methode, die bei den krystallisirten Körpern, die man von keiner hinreichenden Länge erhalten kann, nicht anwendbar ist. Da aber die Krystalle, wenn sie sich in verschiedenen Richtungen verschieden ausdehnen, ihre Winkel ändern, so hat mich das Repetitionsgoniometer*) in den Stand gesetzt, Veränderungen zu beobachten, die bisher noch nicht bemerkt werden konnten. Ich habe an dieses Goniometer eine Vorrichtung angebracht, auf welche der Krystall befestigt, und in erwärmtes Quecksilber so eingetaucht wird, dass nur die Fläche des Krystalls hervorragt, welche das Bild eines Gegenstandes reflektiren soll; der Krystall bewegt sich leicht im Quecksilber; dieses kann erhitzt werden, und der Krystall nimmt alsdann die Temperatur des Quecksilbers an; übrigens geschieht die Messung so, dass die Fläche des Krystalls nur wenige Augenblicke aus dem Quecksilber hervorragt, um die Abkühlung zu verhüten. Bei den einzelnen Messungen, die mit diesem Apparate angestellt wurden, konnte ich nur an einem Nonius ablesen.

Ich habe noch Versuche angestellt, um die Ausdehnung der Krystalle nach verschiedenen Richtungen dadurch zu bestimmen, dass ich z. B. zwei Stückchen Kalkspath so schleifen liess, dass eine Kante des einen Krystalls mit der Hauptachse des Krystalls AA′ (Fig. 2) und eine Kante des anderen Krystalles mit einer Achse, die perpendikulär auf der Hauptachse steht, cE (Fig. 2), parallel geschliffen wurde; ich legte alsdann die beiden Krystalle so zusammen, dass die beiden Kanten derselben sich berührten, und eine ebene Fläche von beiden Krystallen gebildet wurde; an den beiden entgegengesetzten Enden der Linie, die von beiden Kanten der Krystalle gebildet wurden, machte ich einen Strich perpendikulär der Linie selbst auf der gemeinschaftlichen Fläche der beiden Krystalle; ich legte dann die zusammengelegten Stücke in Quecksilber und beobachtete, um wie viel sich die Striche, die bei gleicher Ausdehnung der beiden Stücke zusammen bleiben mussten, voneinander entfernt hatten, und mass die Entfernung mit einem Mikroskop, das mit einer Mikrometerschraube versehen war. Ich beobachtete

*) Ich habe versucht, ein Instrument mir verfertigen zu lassen, welches mir denselben Grad von Genauigkeit, den man bei anderen Winkelbestimmungen erreicht, bei Messung von Krystallen zu erlangen verstattet. Ich werde dieses Instrument bei einer anderen Gelegenheit beschreiben; die unten angeführten Beobachtungen sind mit diesem Instrumente und einem Fernrohre, das zwanzig Mal vergrössert, angestellt; die Ablesung geschieht an vier Nonien, und die Mittel von 10 Messungen weichen nur 3″—4″ bei den verschiedenen Beobachtungen voneinander ab. An diesem Instrumente wird durch den Stift der Apparat (Fig. 4) befestigt, die Kante B des Krystalls, der auf diesem Apparate befestigt wird, kann genau in die verlängerte Achse des Instruments gebracht werden.

eine sehr bemerkbare Verschiebung der Striche, allein diese Methode giebt kaum den sechsten Theil der Genauigkeit, die man durch das Repetitionsgoniometer erreicht.

Bei den Körpern, deren Form zum regulären Systeme gehört, z. B. Spinell und Blende, habe ich keine Veränderung der Winkel bemerkt; die Krystallform dieser Körper zeigt, dass die Materie darin nach aller Richtung gleich geordnet ist; auch verhalten sie sich in jeder Richtung gleich gegen das Licht.

Wir haben zwei Klassen von Krystallformen, die dadurch hervorgebracht werden, dass die Materie in einer Richtung verschieden angeordnet ist, als in den andern Richtungen, die perpendikulär auf dieser stehen; zur ersten gehört das Quadratoktaëder, zur zweiten Klasse das Rhomboëder und das sechsseitige Prisma. Von der letzteren Klasse habe ich sehr schöne Exemplare zu meinen Versuchen anwenden können, und da besonders der Kalkspath die ersten entscheidenden Resultate mir gegeben hat, so will ich die Versuche, die ich damit angestellt habe, weitläufiger anführen.

Die ersten Versuche habe ich bei der Temperatur des Zimmers gemacht, des Morgens und des Mittags; die angeführten Zahlen sind das Mittel der Beobachtungen an den vier Nonien des Instruments.

t. $8\frac{1}{2}$° R.	$105^\circ\ 4'\ 32\frac{1}{2}''$	t. 13° R.	$105^\circ\ 4'\ 11\frac{1}{4}''$
	$105^\circ\ 4'\ 24''$		$105^\circ\ 4'\ 5''$
	$105^\circ\ 4'\ 30\frac{1}{2}''$		$105^\circ\ 4'\ 0''$
	$105^\circ\ 4'\ 33\frac{1}{4}''$		$105^\circ\ 3'\ 53\frac{3}{4}''$
	$105^\circ\ 4'\ 36\frac{1}{2}''$		$105^\circ\ 4'\ 0''$
	$105^\circ\ 4'\ 28\frac{1}{4}''$		$105^\circ\ 4'\ 10''$
	$105^\circ\ 4'\ 30\frac{1}{4}''$		$105^\circ\ 4'\ 3\frac{3}{4}''$
	$105^\circ\ 4'\ 29''$		$105^\circ\ 4'\ 0''$
	$105^\circ\ 4'\ 24\frac{3}{4}''$		$105^\circ\ 4'\ 6\frac{1}{4}''$
	$104^\circ\ 4'\ 29\frac{8}{9}''$		$104^\circ\ 4'\ 3\frac{1}{3}''$.
t. 13° R.	$105^\circ\ 3'\ 51\frac{1}{4}''$	t. $14\frac{1}{2}$° R.	$105^\circ\ 3'\ 52\frac{1}{2}''$
	$105^\circ\ 4'\ 7\frac{3}{4}''$		$105^\circ\ 4'\ 0''$
	$105^\circ\ 4'\ 7\frac{1}{2}''$		$105^\circ\ 3'\ 45''$
	$105^\circ\ 4'\ 6\frac{1}{2}''$		$105^\circ\ 4'\ 3\frac{3}{4}''$
	$105^\circ\ 4'\ 18\frac{3}{4}''$		$105^\circ\ 3'\ 46\frac{1}{4}''$
	$105^\circ\ 4'\ 5\frac{1}{4}''$		$105^\circ\ 3'\ 45''$
	$105^\circ\ 4'\ 7\frac{1}{4}''$		$105^\circ\ 4'\ 3\frac{3}{4}''$
	$105^\circ\ 4'\ 7\frac{3}{4}''$		$105^\circ\ 3'\ 41\frac{1}{4}''$
	$105^\circ\ 3'\ 59\frac{1}{2}''$		$105^\circ\ 4'\ 2\frac{1}{2}''$
	$105^\circ\ 4'\ 10\frac{1}{2}''$		$105^\circ\ 3'\ 53\frac{3}{4}''$
	$105^\circ\ 4'\ 6\frac{1}{5}''$		$105^\circ\ 3'\ 53{,}3''$.

Ich habe dann den Kalkspath auf die oben erwähnte Weise in heissem Quecksilber gemessen.

t. 8° R.	105° 3′ 59½″	
72° „	104° 57′ 23½″,	also für 64° eine Veränderung von 0° 6′ 36″
82° „	104° 56′ 32½″,	„ „ 74° „ „ „ 0° 7′ 27″
127° „	104° 52′ 0″,	„ „ 119° „ „ „ 0° 11′ 59½″
131° „	104° 51′ 25″,	„ „ 123° „ „ „ 0° 12′ 34½″
		demnach zusammen für 380° eine Veränderung von 0° 38′ 37″
		und also „ 80° „ „ „ 0° 8′ 8″.

Der spitze Winkel giebt ein hiermit übereinstimmendes Resultat.

t. 8° R.	74° 55′ 15″	
131° „	75° 9′ 15″,	also für 123° eine Verschiedenheit von 0° 14′ 0″
131° „	75° 9′ 15″,	„ „ 123° „ „ „ 0° 14′ 0″
71° „	75° 1′ 50″,	„ „ 63° „ „ „ 0° 6′ 35″
73° „	75° 2′ 45″,	„ „ 65° „ „ „ 0° 7′ 30″
70° „	75° 2′ 5″,	„ „ 62° „ „ „ 0° 6′ 50″
		also für 436° eine Verschiedenheit von 0° 49′ 15″
		und „ „ 80° „ „ „ 0° 9′ 1″.

Das Mittel aus diesen beiden Reihen von Beobachtungen, die mit den besten Stücken angestellt worden sind, beträgt für

80° R. 8° 34½″.

Bei einem anderen Exemplare gab der scharfe Kantenwinkel

t. 18¾° R.	74° 47′ 15″
79° „	75° 3′ 25″
79° „	75° 3′ 50″
80° „	75° 3′ 40″
87° „	75° 3′ 30″

und der stumpfe

t. 17½° R.	105° 4′ 6⅔″
79° „	104° 57′ 45″
81° „	104° 57′ 50″
80° „	104° 57′ 55″.

Bei einem anderen Exemplare

t. 14° R.	105° 3′ 40″
124° „	104° 51′ 35″
122° „	104° 51′ 25″
124° „	104° 51′ 35″
124° „	104° 50′ 57½″
72° „	104° 57′ 20″
68° „	104° 58′ 5″.

Bei einem anderen Exemplare

t.	18°	R.	105° 3′ 28⅓″
	121½°	„	104° 51′ 40″
	122°	„	104° 51′ 50″
	122°	„	104° 51′ 50″
	122°	„	104° 51′ 55″
	123°	„	104° 52′ 10″.

Bei einem anderen Exemplare

t.	14½°	R.	105° 4′ 12″
	100°	„	104° 55′ 40″
	108°	„	104° 54′ 25″
	107°	„	104° 54′ 5″
	106°	„	104° 54′ 25″
	104°	„	104° 54′ 50″
	102°	„	104° 54′ 45″
	16°	„	105° 3′ 55″.

Ich habe ausser diesen Versuchen, von denen die beiden ersteren die zuverlässigsten sind, noch bei verschiedenen anderen Exemplaren Messungen angestellt, die ich als überflüssig nicht anführe.

Ich habe dann die drei Winkel des Rhomboëders an einem Exemplare bei verschiedenen Temperaturen gemessen und die Veränderung derselben gleich gefunden, woraus folgt, dass das Rhomboëder sich in jeder Richtung, die der Hauptachse perpendikulär ist, gleich gegen die Wärme verhalte. Beim Quarz war dies noch leichter zu untersuchen, weil der Winkel des regulären sechsseitigen Prismas diese Bestimmung direkt zuliess; der Winkel war bei der gewöhnlichen Temperatur und bei einer Temperatur von 100° nur wenige Sekunden von 120° entfernt.*)

Bei allen anderen Krystallen, die zu dieser Klasse gehören, habe ich ganz dasselbe Verhalten der Richtungen bemerkt.

Aus der Klasse von Krystallformen, in denen die Materie verschieden nach drei perpendikulär aufeinander stehenden Richtungen angeordnet ist, zu denen das Rhombenoktaëder, vierseitige Prisma mit gerade angesetzter Endfläche und andere Formen mehr gehören, will ich den Aragonit anführen, bei dem ich die Neigung der Endflächen und Seitenflächen gemessen habe.

Neigung der Seitenflächen	t.	14°	R.	116° 11′ 46⅔″
	t.	114°	„	116° 15′ 28⅓″
demnach	für	100°	R.	116° 3′ 41⅔″
also	„	80°	„	116° 2′ 46″.

*) Ich werde diese Messungen bei der Abhandlung über das Goniometer anführen.

Neigung der Endflächen; der Winkel wurde schärfer

von	7°—112°	also für	105°	um	7′ 15″
„	7°—106°	„ „	99°	„	6′ 45″
„	7°—130°	„ „	123°	„	8′ 32½″
„	7°—123°	„ „	116°	„	8′ 17½″
„	7°— 73°	„ „	66°	„	4′ 15″
„	7°— 71°	„ „	64°	„	4′ 25″
		demnach für	573°	um	39′ 30″
		also „	80°	„	5′ 29″.

Dasselbe Resultat der ungleichen Ausdehnung der drei Achsen haben mir alle Krystalle, die ich aus dieser Klasse untersucht habe, gegeben.

Nachdem ich aus diesen Beobachtungen das Resultat erhalten habe, dass die Ausdehnung der Krystalle von den Achsen derselben abhängig ist, und dass beim Kalkspath eine grössere Ausdehnung nach der kleineren Achse stattfindet, also nach der Richtung, in welcher die Atome sich am nächsten liegen, habe ich zu bestimmen versucht, welchen Einfluss die relative Grösse der Achsen auf die Ausdehnung hat; ich habe dazu die Verbindungen der Kohlensäure mit den drei isomorphen Basen, mit der Kalkerde, dem Eisenoxydul und der Kalkerde gewählt.

Kohlensaure Talkerde und Eisenoxydul aus dem Pfitschthale*); die Neigung zweier Rhomboëderflächen gegeneinander beträgt bei 14° R. 107° 22′ 32″; dieser Winkel wurde schärfer

von	18°—126°	also für	108°	um	4′ 37½″
„	18°—121°	„ „	103°	„	4′ 32½″
„	18°—121°	„ „	103°	„	4′ 12½″
„	18°—122°	„ „	104°	„	4′ 47½″
		demnach für	418°	um	18′ 10″
		also „	80°	„	3′ 29″.

Bei einem anderen Exemplare

von	15°—134°	also für	119°	um	5′ 10″
„	15°—130°	„ „	115°	„	5′ 2½″
„	15°—126°	„ „	111°	„	4′ 57½″
		demnach für	80°	um	3′ 31″.

*) Herr Magnus hat die Güte gehabt, dieses Mineral zu analysiren; er fand es zusammengesetzt aus:

Kohlensaurem Eisenoxydul	15,59
Kohlensaurer Bittererde	82,91
Kohlensaurem Manganoxydul	1,19
	99,69.

Kohlensaures Eisenoxydul*); die Neigung zweier Rhomboëderflächen gegeneinander beträgt 107° 0′ ?″**); dieser Winkel wurde schärfer

von 16°—135°	also für	110°	um	3′ 20″
„ 16°—126°	„ „	110°	„	3′ 15″
„ 16°—124°	„ „	108°	„	3′ 5″
	demnach für	337°	um	9′ 40″
	also „	80°	„	2′ 22″.

Der gewöhnliche Bitterspath***); die Neigung zweier Rhomboëderflächen beträgt 106° 15′ ?″; dieser Winkel wurde schärfer

von 15°—131°	also für	116°	um	5′ 48¾″
„ 15°—132°	„ „	117°	„	5′ 43¾″
„ 15°—133°	„ „	118°	„	6′ 28¾″
	demnach für	351°	um	18′ 1¼″
	also „	80°	„	4′ 6″.

Bei einem anderen Exemplare

von 15°—123°	also für	108°	um	5′ 11″
„ 15°—129°	„ „	114°	„	5′ 37″
	demnach für	222°	um	10′ 48″
	also „	80°	„	3′ 53″.

Die Veränderung des Winkels für 80° R. betrug

für den Kalkspath	8′ 34½″
für den Bitterspath	4′ 6″
für den Bitterspath von Pfitschthal	3′ 29″
für das kohlensaure Eisen. . . .	2′ 22″.

Von diesen Rhomboëdern ist das des Bitterspaths von Pfitschthal das stumpfeste, das des Kalkspaths das spitzeste, und zwar verhält sich bei diesem Bitterspathe die kleinere oder die Hauptachse zur grösseren, wenn man die Tangente des Winkels, den die Kante der Rhomboëder-

*) Herr Magnus fand es zusammengesetzt aus:

Kohlensaurem Eisenoxydul	59,99
Kohlensaurem Manganoxydul	40,66
	100,65.

Es enthielt keine Spur von Kalkerde; es ist unter dem Namen Spatheisenstein von Ehrenfriedersdorf bekannt.

**) Die Bilder, die das kohlensaure Eisen und der gewöhnliche Bitterspath gaben, waren nicht scharf genug, um die Sekunden genau bestimmen zu können, ebenso die Endflächen beim Aragonit; ich habe sie etwas poliren müssen, um die Winkelveränderung bei verschiedener Temperatur bestimmen zu können.

***) Er besteht aus einer Proportion kohlensaurer Bittererde und einer Proportion kohlensaurer Kalkerde.

flächen mit der Hauptachse macht, als das Verhältniss der Achsen annimmt, wie 1 : 2,136, beim Kalkspathe ist das Verhältniss wie 1 : 2,028; wäre die ungleiche Ausdehnung der Krystalle allein abhängig von der relativen Länge der Achsen, so müsste sie am geringsten beim Kalkspathe und überhaupt bei diesen vier Rhomboëdern nicht um eine Minute verschieden sein. Die Entfernung der Atome in den verschiedenen kohlensauren Verbindungen kann gleichfalls nur eine höchst unbedeutende Verschiedenheit hervorbringen; man findet sie bei den isomorphen Körpern aus dem Atomengewichte und dem spezifischen Gewichte. Es wäre noch möglich, dass z. B. der Bitterspath sich in aller Richtung nur halb so stark ausdehnte als der Kalkspath; nach einem Versuch jedoch, den ich mit dem Bitterspath nach Dulongs Methode anstellte, fand ich die absolute Ausdehnung beider Körper nur wenig verschieden; so dass aus diesen Beobachtungen folgt, dass wir die Ursachen dieser ungleichen Ausdehnung nicht aus den Verhältnissen der Länge der Achsen der verschiedenen Rhomboëder abzuleiten im Stande sind.

Die Messungen mit dem Goniometer zeigen nur die relative Ausdehnung an, um wie viel nämlich sich die Körper in einer Richtung mehr ausdehnen, als in der anderen; beim Kalkspath beträgt die Ausdehnung nach der Hauptachse, wenn die Veränderung des Winkels $8\frac{1}{2}'$ beträgt, für 80° R. 0,00342. Diese Ausdehnung ist grösser, als die des Bleies, welches sich unter den festen Körpern am meisten ausdehnt. Schon dies auffallende Resultat und insbesondere der Wunsch, das Verhältniss der absoluten Ausdehnung der Körper nach verschiedener Richtung zu bestimmen, welches für die Bestimmung des Verhältnisses der Wärme zur Materie von der grössten Wichtigkeit ist, bewog mich, Dulong, dem wir die genauesten Versuche über die Ausdehnung der Körper verdanken, zu bitten, diese Ausdehnung nach seiner Methode mit mir gemeinschaftlich zu bestimmen. Wir wandten dazu ein gläsernes Rohr an, das ungefähr von 800 g Kalkspath gefüllt wurde; vorn an der Röhre wurde ein kapillarisches Glasrohr angelöthet; an dem entgegengesetzten Ende wurde der Kalkspath hineingebracht und nachher das Glasrohr zugeblasen. Das Gewicht des Glasrohrs und des Kalkspaths wurden bestimmt, dann füllten wir das Rohr mit Quecksilber, kochten das ganze Rohr sehr sorgfältig aus, bis keine Spur einer Gasblase sich mehr zeigte; wir erkalteten alsdann das Rohr in gestossenem Eise bis auf 0° und erwärmten es nachher, indem wir es in kochendem Wasser etwas liegen liesen bis 80° R. Wir bestimmten dann die Menge des herausgeflossenen Quecksilbers und des Quecksilbers, das sich im Glasrohre befand, und berechneten aus der bekannten Ausdehnung des Quecksilbers und des Glases die Ausdehnung des Kalkspaths. Wir fanden, dass sich der Kalkspath um 0,001961 seines Volumens ausdehnt.

Ich hatte vorher gefunden, dass sich der Kalkspath in einer Richtung um 0,00342 ausdehne; es war daher die Ausdehnung einer Richtung grösser als die ganze Ausdehnung; er musste also, indem er sich erwärmte, sich in einer Richtung ausdehnen und in den Richtungen, die auf dieser perpendikulär stehen, zusammenziehen.

Dies unerwartete Resultat bedurfte einer neuen Bestätigung; ich liess mir zwei Stückchen Kalkspath so schleifen, dass die breiteren Flächen des einen Stückchens perpendikulär, die des anderen Stückchens parallel mit der Hauptachse des Krystalls waren. Beide Stücke wurden alsdann zusammengelegt und ihre Flächen vollkommen parallel geschliffen; ich legte sie dann auf die Platte des Sphärometers, stellte diesen in ein Gefäss mit Wasser, das ich erwärmen konnte, über das Wasser goss ich eine Schicht Oel, um das schnelle Erkalten des Wassers zu verhindern. Ich mass dann mit dem Sphärometer die Dicke der Platten, aber immer so, dass ich bei jeder Beobachtung jede Platte abwechselnd zweimal mass, und die Messung nicht als richtig ansah, wenn die zweite Messung nicht genau mit der ersten übereinstimmte. Die Dicke der einen Kalkspathplatte betrug 13,263 mm; die andere, deren Fläche perpendikulär der Hauptachse, also parallel der Fläche E E E (Fig. 1) geschliffen war, die also die Ausdehnung der Hauptachse nach anzeigte, war bei $12\frac{1}{2}$ ° C. 0,010 mm dünner als die andere, bei 83 ° C. aber 0,020 mm dicker; die Beobachtungen waren folgende:

t. $12\frac{1}{2}$ °	=	0,010 mm
33 °	=	0,000 „
50 °	=	0,006 „
55 °	=	0,008 „
62 °	=	0,012 „
64 °	=	0,013 „
70 °	=	0,015 „
78 °	=	0,018 „
83 °	=	0,020 „

Für eine Temperaturveränderung von $70\frac{1}{2}$ ° betrug also die Ausdehnung eines Kalkspaths von der angegebenen Dicke in der Richtung der Hauptachse 0,0030 mm mehr als in der anderen; folglich dehnt sich der Kalkspath in der Richtung der Hauptachse von 0 ° — 100 ° C. um 0,00321 mehr aus als in den darauf perpendikulär stehenden Richtungen; das Goniometer gab 0,00342 an, welches eine Uebereinstimmung ist, die man kaum erwarten durfte. Ich liess darauf ein Stückchen Kalkspath mit zwei Flächen, die der Hauptachse, also der Fläche A E A′ e (Fig. 1) parallel waren, mit einem Stückchen Glase so zusammen schleifen, dass das Glas und der Kalkspath gleiche Dicke hatten; indem ich die

Beobachtung auf dieselbe Weise, wie beim vorigen Versuche anstellte, erhielt ich folgendes Resultat:

t. 15½°	+ 7
12¾°	+ 8
57°	— 10
60°	— 10
70°	— 12
80°	— 16
92°	— 19
93°	— 19

Bei 15½° nämlich war der Kalkspath, durch dessen Ausdehnung die Ausdehnung der Nebenachse bestimmt wurde, um 0,007 mm dicker, bei 93° um 0,019 mm dünner als das Glas. Das Glas dehnte sich folglich für 100° um 0,0336 mm mehr aus, als der Kalkspath in der Richtung perpendikulär der Achse; die Dicke des Glases betrug 23,657 mm, die Ausdehnung des Glases betrug also 0,001421 mm mehr, als die des Kalkspaths; die Ausdehnung des Glases ist nach Dulongs Versuchen nur 0,000861 mm ($\frac{1}{1161}$), woraus also folgt, dass der Kalkspath sich in der angegebenen Richtung um 0,00056 mm zusammengezogen hatte. Da nun der Kalkspath sich in der Richtung der Hauptachse um 0,00342 mm stärker ausdehnt als in der Richtung der anderen Achsen, so findet in der Richtung der Hauptachse eine wirkliche Ausdehnung von 0,00286 mm statt; davon die Zusammenziehung nach den Nebenachsen abgezogen, giebt für die absolute Ausdehnung 0,001737 mm, statt 0,001961 mm, welches durch den Versuch gefunden, welche Resultate so genau, wie man es nur bei so komplizirten Beobachtungen erwarten darf, übereinstimmen.

Die Thatsache, dass der Kalkspath, ohne seinen Aggregatzustand zu ändern, sich in einer Richtung ausdehnt, in der anderen zusammenzieht, schliesst einige Hypothesen, die man nach dem bisherigen Zustande der Wissenschaft über das Verhältniss der Wärme zur Materie gemacht hat, aus, und ich würde es wagen, eine ziemlich genügende Erklärung dieser Erscheinung zu geben, gegründet auf die grosse Verschiedenheit der Achsen des Kalkspaths, wenn ich nicht beim Gypse, bei dem man eine so grosse Verschiedenheit wohl nicht annehmen kann, eine viel grössere Ausdehnung gefunden hätte; es verändert sich nämlich beim Gypse die Neigung der Flächen f und f′ (Fig. 3) um 10′ 50″, die Neigung der Flächen l und l′ um 8′ 25″ und die Neigung der Kanten a b um 7′ 26″; alle drei Winkel werden stumpfer. Mit dieser Veränderung der Winkel hängt die Veränderung der doppelten Strahlenbrechung durch die Wärme zusammen; ich bin im Stande, durch ein neues Instrument

diese Veränderung von Grad zu Grad zu messen, also viel genauer diese Veränderung zu bestimmen, als die der Winkel; ich ziehe es vor, diese Beobachtungen in einer Abhandlung, die in einem der nächsten Hefte erscheinen wird, bekannt zu machen, ehe ich es wage, irgend eine Hypothese über die Ausdehnung der krystallisirten Körper aufzustellen.

10.

Ueber die Ursache,

wodurch eine Verschiedenheit in den Winkeln der isomorphen Krystalle hervorgebracht wird.

(Nach einem vorgefundenen Manuskript ohne Datum [wahrscheinlich aus dem Jahre 1827] veröffentlicht.)

Verschiedene isomorphe Substanzen zeigen in einigen Verbindungen eine Verschiedenheit in den Winkeln der Krystalle, die, was primitive oder sekundäre Flächen anbetrifft, vollkommen gleich sind, während diese Substanzen in anderen Verbindungen vollkommen gleiche Winkel bilden. Die Verbindungen von schwefelsaurer Strontianerde und des Bleioxyds weichen in den Winkeln von der schwefelsauren Baryterde ab, kohlensaure Baryterde von kohlensaurer Strontianerde und Bleioxyd. Salpetersaure Baryterde dagegen, schwefelsaure Strontianerde und schwefelsaures Bleioxyd krystallisiren als Oktaëder, sind also vollkommen gleich. Dieselbe Erscheinung zeigen die Verbindungen der Kalkerde und Talkerde und des Eisenoxyduls und Manganoxyduls mit der Kohlensäure, in welchen die Winkel verschieden sind, statt dass dagegen die Granate, in denen diese Substanzen vorkommen, die zum regulären System gehören, nicht die geringste Abweichung in den Winkeln zeigen.

Hieraus folgt, dass diese Abweichung in den Winkeln nicht stattfindet, wenn die drei Achsen gleich sind, dass sie dagegen stattfindet, wenn die Achsen von ungleicher Länge sind, dass also diese Verschiedenheit nicht abzuleiten sei von der Form der Elemente, aus denen die Krystalle gebildet sind, sondern von den relativen Dimensionen der Krystalle.

Bei Verschiedenheit der Achsen würde dagegen eine Vermehrung oder Verminderung dieser Kräfte ungleiche Ausdehnung oder Zusammenziehung hervorbringen können; man könnte die Verschiedenheit in den Winkeln also dadurch erklären, dass die chemische Natur der Körper eine grössere Anziehung oder Zurückstossung hervorbringe.

Alle Untersuchungen bei isomorphen Körpern rühren darauf, dass, wenn z. B. zwei Salze, die einerlei Säure und verschiedene Basen enthalten, isomorph sind, dass alsdann auch diese Bestandtheile des Salzes, die beiden Basen, dieselbe Form haben. Baryterde und Strontian und Bleioxyd müssen also dieselbe Form haben. Wenn Baryterde und Bleioxyd sich mit Salpetersäure verbinden, so bilden sie einen regulären Körper, die Entfernung der Atome würde gleich sein; jede Vermehrung oder Verminderung der anziehenden und zurückstossenden Kräfte würde nach allen Richtungen gleiche Wirkungen hervorbringen.

Eine andere Erklärung, von der ich gleich zeigen werde, dass sie die richtigere ist, beruht darauf, dass, wenn einfache und zusammengesetzte Körper sich verbinden, eine Verdichtung der Masse stattfindet, die von Entwickelung von Wärme begleitet ist. Diese Verdichtung und Entwickelung von Wärme hängt von der chemischen Natur der Körper ab. Zwei chemisch verschiedene isomorphe Substanzen, wenn sie sich mit einer dritten verbinden, z. B. zwei Basen, die sich mit einer Säure vereinigen, entwickeln ungleiche Quantitäten Wärme. Einige Basen entwickeln dabei so viel Wärme, dass Rothglühhitze (wasserfreie Schwefelsäure und Baryterde) entsteht, andere wasserfreie (Schwefelsäure und Bleioxyd) sehr viel geringere; es ist also auch natürlich, dass die Dichtigkeit der entstandenen Verbindungen verschieden ist. Findet nun dieses Zusammenziehen nach allen Richtungen auf gleiche Weise statt, oder ist es abhängig von der Länge der Achsen? Da diese Erscheinung ganz der Ausdehnung der Körper durch die Wärme gleich ist, so ist die ungleiche Verdichtung nach den verschiedenen Achsen zu vermuthen, und durch eine hohe Verdichtung, die ungleich stattfindet, ist alsdann die Verschiedenheit der Winkel bei isomorphen Krystallen erklärt.

Wenn sich isomorphe Substanzen chemisch miteinander gar nicht oder gleichmässig miteinander verbinden, so müssen sich die spezifischen Gewichte wie die Atomgewichte verhalten; zieht sich eine Verbindung mehr als die andere zusammen, so kann man dies genau berechnen.

Das Atomgewicht des kohlensauren Kalkes verhält sich zum Atomgewicht der kohlensauren Bittererde wie 1 : 0,8453. Das spezifische Gewicht des kohlensauren Kalkes beträgt 2,712, folglich müsste das der Bittererde 2,29245 sein; allein das spezifische Gewicht der kohlensauren Bittererde ist 3,118. Folglich hat sich die kohlensaure Bittererde von 1,36 mehr zusammengezogen als der kohlensaure Kalk. Wäre die Zusammenziehung nach allen Richtungen gleichmässig erfolgt, so müsste der Kalkspath- und Talkspathwinkel (Bitterspath) gleich geblieben sein; da der Winkel aber stumpfer ist, so ist die Zusammen-

ziehung stärker nach der Hauptachse erfolgt; die Hauptachse verhält sich, wenn die anderen Achsen einander gleich gesetzt werden, im Bitterspath und Kalkspath wie 2,028 : 2,136 : 1 = 1,054, der ganze Werth beträgt aber 1,36, folglich hat die Zusammenziehung nach allen Richtungen 0,306 betragen.

11.

Ueber eine neue Oxydationsstufe des Selens.

Pogg. Ann. 9, 1827, S. 623—630; ausserdem veröffentlicht in Ann. Chim. 36, 1827, S. 100—108; Edinb. J. of Sc. 8, 1828, S. 294—299; Quart. J. of Sc. 2, 1827, S. 471—473.

Herr Nitzsch, der seit längerer Zeit bei meinen Vorlesungen und wissenschaftlichen Untersuchungen mich unterstützt, wollte aus Selenblei das Selen auf die Weise ausscheiden, dass er das Selenblei mit Salpeter schmolz, durch Wasser das gebildete selensaure Kali auflöste, und das selensaure Kali, nachdem die Flüssigkeit abgedampft worden war, mit Salmiak erhitzte. Da ein Ueberschuss von Salpeter angewandt werden musste, so suchte er diesen durch Krystallisation vom selensauren Kali zu trennen. Es bildeten sich, nachdem der grösste Theil des Salpeters herauskrystallisirt war, Krystalle, die die Form des schwefelsauren Kalis hatten und sich geschliffen gegen das polarisirte Licht ebenso verhielten, deren Auflösung neutral reagirte, und die kein Wasser enthielten, dagegen auf Kohle wie Salpeter verpufften, mit Barytsalzen einen unauflöslichen Niederschlag gaben, mit Chlorwasserstoffsäure gekocht Chlor entwickelten und dann nicht mehr durch ein neutrales Barytsalz aus einer sauren Auflösung gefällt wurden; vor der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure erlitt die Auflösung keine Veränderung durch schweflichte Säure, die nachher daraus Selen reducirte. Aus diesen Versuchen folgte, dass die erhaltenen Krystalle eine neutrale Verbindung von Kali mit einer bisher unbekannten Oxydationsstufe des Selens sei, die mit der Schwefelsäure isomorph ist.

Herr Nitzsch hat ununterbrochen die Mühe dieser Untersuchung durch die Darstellung grösserer Quantitäten Selensäure*) und andere

*) Die Isomorphie der Selensäure mit der Schwefelsäure ist die wichtigste ihrer Eigenschaften, und nur durch die Entdeckung des Selenbleies am Harze durch Rose und Zinken war es möglich, eine für eine solche Untersuchung hinreichende Quantität zu erhalten; die aufgewandte Quantität beträgt über mehrere Pfunde, also eine fünfzigmal grössere Menge, als Berzelius zu allen seinen Versuchen über das Selen anwenden konnte.

Operationen, die ebenso viele Kenntnisse als Genauigkeit erfordern, mit mir getheilt; diese Untersuchung ist daher als unsere gemeinschaftliche Arbeit anzusehen.

Nach Berzelius' Bestimmung heisst diese neue Oxydationsstufe Selensäure, und die von ihm entdeckte Säure selenichte Säure; die Salze der neuen Säure heissen selensaure, und die der älteren selenichtsaure Salze.

Darstellung der Säure.

Sie bildet sich am leichtesten, wenn man salpetersaures Natron oder Kali mit Selen, selenichter Säure, einem Selenmetalle oder selenichtsauren Salze schmilzt; da man jetzt das Selenblei in grosser Menge erhalten kann, so ist dies am besten anwendbar, die Säure ist aber sehr schwer rein daraus darzustellen, weil mit dem Selenblei gewöhnlich Schwefelmetalle vorkommen. Das Erz, so wie man es von der Grube erhält, wird mit gewöhnlicher Salzsäure behandelt, um die kohlensauren Salze aufzulösen; der Rückstand, der ungefähr ein Dritttheil der Masse beträgt, wird mit salpetersaurem Natron geschmolzen, indem er zu gleichen Theilen damit gemengt und das Gemenge portionsweise in den Tiegel getragen wird; auf Kosten der Salpetersäure oxydirt sich alsdann das Selenblei zu Bleioxyd und Selensäure, die sich mit dem Natron verbindet; die geschmolzene Masse wird mit Wasser übergossen und ausgekocht; es löst sich nur das selensaure Natron, salpetersaure und salpetrichtsaure Natron auf, und der Rückstand enthält gut ausgesüsst durchaus kein Selen mehr. Die Auflösung wird rasch eingekocht, es scheidet sich wasserfreies selensaures Natron dabei aus, und wenn man sie, nachdem man eine Quantität selensaures Natron erhalten hat, erkalten lässt, so krystallisirt salpetersaures Natron heraus; die erkaltete Auflösung kocht man alsdann wiederum ein und gewinnt wieder eine Quantität selensaures Natron, lässt sie wiederum erkalten, um das salpetersaure Natron krystallisiren zu lassen und fährt mit dieser Operation so lange fort, bis man alles selensaure Natron erhalten hat. Das selensaure Natron hat nämlich dieselbe Eigenschaft wie das schwefelsaure; die grösste Löslichkeit beider findet bei einer Temperatur von ungefähr 33° statt und nimmt unter und über dieser Temperatur ab; um eine vollständige Trennung zu bewirken, muss man das salpetrichtsaure Natron in salpetersaures durch Zusatz von Salpetersäure umändern. Da das Erz Schwefelmetalle enthält, so enthält das selensaure Natron etwas schwefelsaures Natron, welches durch Krystallisation nicht davon getrennt werden kann; jeder Versuch, Selensäure und Schwefelsäure voneinander zu trennen, misslang, z. B. durch Kochen der Selensäure, die etwas Schwefelsäure enthielt, mit selensaurem Baryt

oder Barythydrat; wenn selensaurer Baryt auch nur mit der Hälfte Schwefelsäure, die zur Sättigung der Baryterde erforderlich war, behandelt wurde, so wurde zwar der grösste Theil der Selensäure ausgeschieden, sie enthielt jedoch immer Schwefelsäure.

Das einzige Mittel einer vollständigen Trennung ist die Reduktion der Selensäure zu Selen. Man vermischt das selensaure Natron mit Salmiak und erhitzt das Gemenge, wobei man Selen, Stickstoff und Wasser erhält. Das Selen, was man so erhält, ist frei von Schwefel, man löst es in Salpetersäure, die man in Ueberschuss anwendet, auf, und setzt, um jede Spur von Schwefelsäure zu trennen, zur Auflösung, die selenichte Säure enthält, salzsauren Baryt hinzu, der jedoch keine Trübung hervorbringt; dann sättigt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, das frei von Schwefelsäure sein muss; die Auflösung wird alsdann zur Trockne abgedampft, das selenichtsaure und salpetersaure Natron, die man so erhalten hat, schmilzt man über der Spirituslampe in einem porzellanenen Gefässe und trennt das selensaure Natron, wie ich vorher angeführt habe; das selensaure Natron löst man wieder auf und lässt es noch einmal krystallisiren, es ist dann vollkommen rein; um die Selensäure daraus zu gewinnen, fällt man es mit salpetersaurem Blei. Das rein ausgewaschene selensaure Blei, das im Wasser so unlöslich als das schwefelsaure ist, zersetzt man durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, das die Selensäure nicht zersetzt, und die filtrirte Flüssigkeit, die man etwas einkocht, damit, wenn sie etwas Schwefelwasserstoff enthält, dieser ausgetrieben wird, ist eine sehr diluirte Auflösung von Selensäure. Dass sie rein von fixen Bestandtheilen ist, erkennt man leicht daran, dass sie sich ohne Rückstand verflüchtigt;*) und wenn sie, mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, keinen Niederschlag mit salzsaurem Baryt giebt, ist sie rein von Schwefelsäure; enthält sie Salpetersäure, so geht diese bei der Konzentration fort.

Zusammensetzung der Selensäure und der selensauren Salze.

Da die neutralen Salze der Selensäure mit den schwefelsauren isomorph sind, so lässt sich die Zusammensetzung der Selensäure und der selensauren Salze nach den Gesetzen der Isomorphie berechnen. Die Selensäure muss danach die Hälfte Sauerstoff mehr als die selenichte Säure bei derselben Menge des Radicals enthalten, und der Sauerstoff

*) War das selensaure Blei jedoch nicht rein ausgewaschen, so enthält die Selensäure ein Natronsalz; man muss sie dann mit Kupferoxyd verbinden, und das selensaure Kupfer, welches, da es ebenso krystallisirt wie das schwefelsaure, sehr rein erhalten werden kann, durch Schwefelwasserstoff zersetzen.

der Basen muss sich zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 3 verhalten. Dies hat sich vollkommen durch die Versuche bestätigt.

2,6545 selensaures Kali, das geschmolzen war, gab 1,7655 Chlorkalium, das 1,117 Kali entspricht, und 3,3435 selensaure Baryterde; diese enthalten, da 1,117 Kali 1,812 Baryterde entsprechen, 1,5315 Selensäure. Nach diesem Versuche besteht also das selensaure Kali in 100 Theilen aus:

42,16 Kali	= 7,15	Sauerstoff
57,84 Selensäure	= 21,79	„ *)

und 100 Selensäure sättigen 72,89 Kali.

Die Zusammensetzung der Selensäure wurde aus dem selensauren Natron gefunden, das geglühte und geschmolzene Salz wurde mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, es bildet sich dadurch Chlor und selenichte Säure, zur Flüssigkeit wurde dann etwas Chlorbarium gesetzt, es entstand keine Trübung, es war also weder Schwefelsäure in dem Salze gewesen noch unzersetzte Selensäure zurückgeblieben, der zugesetzte Baryt wurde mit Schwefelsäure herausgefällt und die Flüssigkeit mit schweflichtsaurem Natron zersetzt.

4,880 selensaures Natron gaben 2,020 metallisches Selen. Da nach der vorigen Analyse 100 Selensäure 72,89 Kali sättigen, so sättigen sie 48,30 Natron. Danach enthalten 4,880 selensaures Natron 3,290 Selensäure, und da die Analyse für diese 2,020 Selen gegeben hat, enthält die Selensäure in 100 Theilen 61,40 Selen und 38,60 Sauerstoff.

In der selenichten Säure sind nach Berzelius' Versuchen verbunden

100 Selen mit 40,33 Theilen Sauerstoff,

in der Selensäure folglich, wenn sich der Sauerstoff derselben zum Sauerstoff der selenichten Säure wie 3 : 2 verhält,

100 Selen mit 60,495,

also in 100 Theilen

62,32 Selen
37,68 Sauerstoff.

Die Menge des gefundenen Selens ist etwas geringer und betrug bei einem anderen Versuche noch weniger, weil bei der Analyse etwas Selen verloren geht; die vollständige Zersetzung des selensauren Natrons findet nur dann statt, wenn es mehrere Male mit Salzsäure abgedampft wird, wobei etwas selenichte Säure sich verflüchtigt; das genaueste Resultat über die Zusammensetzung der Selensäure erhält man durch

*) Nach der gleich unten angeführten Zusammensetzung der Selensäure.

die Analyse der selensauren Salze, indem man aus dem Sauerstoffe der Basis den der Säure berechnet.

Die selensauren Salze sind nach der Analyse des selensauren Kalis so zusammengesetzt, dass 100 Selensäure eine Menge Basis sättigen, die 12,56 Sauerstoff enthält.

Eigenschaften der Selensäure.

Die Selensäure bildet eine vollkommen farblose Flüssigkeit, die bis 280° C. erhitzt werden kann, ohne bedeutend zersetzt zu werden; jenseits dieser Temperatur fängt die Zersetzung an und findet bei 290° C. mit vieler Heftigkeit statt, sie zersetzt sich in Sauerstoff und selenichte Säure. Selensäure, bis 165° C. erhitzt, hatte ein spezifisches Gewicht von 2,524, bis 267° von 2,60, bis 285° von 2,625; diese enthält jedoch schon etwas selenichte Säure. Die Selensäure, wie man sie nach der angeführten Methode erhält, ist wasserhaltig, die Quantität des Wassers ist jedoch schwer bestimmbar, schon unter 280° fängt sie an, sich etwas zu zersetzen; eine Säure, die über 280° erhitzt worden war und deren Gehalt an selenichter Säure abgezogen wurde (die Selensäure selbst wurde als selensaurer Baryt bestimmt), enthielt 84,21 Selensäure und 15,75 Wasser; verhält sich der Sauerstoff des Wassers zu dem der Säure wie 1 : 3, so müsste sie in 100 Theilen zusammengesetzt sein aus: 87,62 Säure und 12,38 Wasser. Unstreitig zersetzt sich die Selensäure, ehe sie die letzten Antheile des zu dieser Verbindung gehörenden Wassers verloren hat, und verhält sich wie die Schwefelsäure sich verhalten würde, wenn sie sich bei 280° zersetzen würde, da sie erst bei 326° so viel Wasser verloren hat, dass eine wasserhaltige Säure entsteht, die den neutralen schwefelsauren Salzen analog zusammengesetzt ist.

Sie hat eine grosse Verwandtschaft zum Wasser und erhitzt sich damit ebenso stark, als die Schwefelsäure. Gegen Schwefelwasserstoff verhält sie sich wie die Schwefelsäure. Sie wird nicht davon zersetzt, und man kann deswegen sich des Schwefelwasserstoffs bedienen, um sie aus ihren Verbindungen mit Bleioxyd oder besser noch aus ihrer krystallisirten und in Wasser löslichen Verbindung mit Kupferoxyd auszuscheiden. Gegen Chlorwasserstoffsäure verhält sie sich ganz eigenthümlich, wird sie damit gekocht, so wird selenichte Säure und Chlor gebildet, und Chlorwasserstoffsäure und Selensäure verhalten sich ebenso wie Königswasser, sie lösen Gold und Platin auf. Die Selensäure löst Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas, Kupfer unter Bildung von selenichter Säure; sie löst gleichfalls Gold, aber nicht Platina auf. Schweflichte Säure wirkt durchaus nicht auf Selensäure,

statt dass sie dagegen die niedrige Oxydationsstufe leicht reducirt. Will man daher Selen aus einer Flüssigkeit, die Selensäure enthält, ausscheiden, so muss man sie zuerst mit Chlorwasserstoffsäure kochen und dann schweflichte Säure zusetzen.

Die Selensäure steht nur der Schwefelsäure an Verwandtschaft zu den Basen etwas nach, so dass z. B. die selensaure Baryterde nicht vollkommen durch Schwefelsäure zerlegt wird; sie gehört also zu den stärksten Säuren; und da ihre Verbindungen mit den schwefelsauren Salzen isomorph sind, gleiche Krystallfigur und chemische Eigenschaften mit den schwefelsauren Salzen besitzen, so wiederholen sich bei ihr alle Erscheinungen, die bei den schwefelsauren Salzen beobachtet worden sind nur mit einigen wenig wesentlichen, aber interessanten Modifikationen.

Die grosse Anzahl der krystallisirten Verbindungen, die die Selensäure bildet, die verschiedenen Formen, die man durch Krystallisation bei verschiedenen Temperaturen erhalten kann, die gute Messbarkeit der Krystalle und die Isomorphie der selensauren Salze mit den schwefelsauren, die die wichtigsten Thatsachen für diese Lehre gegeben haben, und mit einigen chromsauren Salzen, machen es nothwendig, dass ich die Beschreibung der Krystallformen der selensauren Salze mit der der schwefelsauren und chromsauren in einer eigenen Abhandlung zusammenstelle, die ich in einigen Monaten bekannt machen werde.

Hierüber schreibt in einem Briefe

Berzelius an Mitscherlich. *Stockholm, 27. März 1827.*

Ich danke Dir für die herrlichen Entdeckungen, die Du mir in Deinem Briefe mitgetheilt hast. Ich versichere Dir, dass ich seit lange keine solche Freude empfunden habe, wie über diese Nachricht. Du gehst geraden Weges auf das Herz der Natur los, und wenn es Dir vergönnt ist, einige Zeit so fortzufahren, so führst Du uns zu Einsichten, von denen wir jetzt noch keine Ahnung haben. — Welch herrliche Entdeckung die Selensäure und ihr Isomorphismus! — Erinnerst Du Dich, wie ich schon vor langer Zeit behauptete, dass Selencyankalium mit Schwefelcyankalium isomorph ist? Der Isomorphismus der Chromsäure mit den Schwefel- und Selensäuren bereitet mir eine wahre Herzensfreude, denn für die Bestimmung der Atome giebt es kein Faktum, das so folgerichtig wäre wie dieses. Ich erwarte von Dir bald etwas über Unterselensäure, Tellursäure, unterselenigsaure Salze u. s. w. zu hören, denn nachdem der Leitfaden einmal gegeben ist, müssen sie hervorgesucht werden.

Was die Nomenklatur anlangt, so ist es klar, dass $\dddot{Se}$ Selensäure und $\ddot{Se}$ selenige Säure bezeichnet, aber hierdurch schwingt das Se sich zu einem elektronegativen Körper auf, was ich von ihr nicht geglaubt hätte.

Ich würde Dir sehr verbunden sein, wenn Du mir, Deinem Versprechen gemäss, einige von den neuen Salzen schicktest, die Du im Vorrath hast. Ich beabsichtige, am nächsten Sonnabend, dem Jahrestage unserer Akademie, einen

Auszug aus Deinem Briefe vorzulesen, nicht weil ich ihn in den Jahresbericht, der gedruckt werden soll, aufnehmen, sondern weil ich damit dem Kronprinzen, der bei Nennung Deines Namens dem Gegenstande sicher eine grössere Aufmerksamkeit schenken wird, ein Vergnügen bereiten will, sowie auch, weil ich mit einem solchen Bericht für den Augenblick einen grösseren Effekt machen kann, als mit irgend etwas Anderem, was ich dem lieben Publikum mittheilen könnte....

12.

Ueber eine neue Oxydationsstufe des Jods

und die Verbindungen des Jods mit der Kohle.

Pogg. Ann. 11, 1827, S. 162—164; ausserdem veröffentlicht in Ann. Chim. 37, 1828, S. 84—86; Quart. J. of Sc. 1828, S. 482; ein Auszug in B. J. 1829, S. 87—88 u. S. 170—171.

Wenn man in einer nicht zu konzentrirten Auflösung von kaustischem Natron Jod auflöst, bis die Flüssigkeit anfängt sich zu röthen, und diese Auflösung bei einer niedrigen Temperatur an der Luft verdampfen lässt, so bilden sich Krystalle, die bei einer niedrigen Temperatur beständig sind, deren Krystallform ein sechsseitiges Prisma mit gerade angesetzter Endfläche ist, die gegen das polarisirte Licht sich als einachsig verhalten, in kaltem Wasser sich unverändert auflösen, von wenig heissem Wasser aber zersetzt werden, sowie von Alkohol, und Jodkalium und jodsaures Kali bilden. Die Auflösung der Krystalle wird durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt; mit Schwefelsäure und Salpetersäure scheidet sich Jod aus, das sich nicht wieder auflöst, mit Chlorwasserstoffsäure wird gleichfalls Jod ausgeschieden, das sich wieder auflöst. Die Chlorwasserstoffsäure beweist, dass diese Krystalle eine Verbindung einer niedrigeren Oxydationsstufe des Jods, als die Jodsäure ist, mit Natron sind; diese kann, wie aus diesen Versuchen folgt, nicht isolirt bestehen, sondern zersetzt sich, von der Basis getrennt, in Jodsäure und Jod. Hat man Chlorwasserstoffsäure zur Ausscheidung angewandt, so bildet sich Jodsäure und Jod, setzt man aber mehr hinzu, als zur Umänderung des Natriumoxyds in Chlornatrium nöthig war, so wirkt die zugesetzte Säure auf die Jodsäure, bildet Chlorjod, und dieses löst das ausgeschiedene Jod wieder auf. Es verhält sich diese Säure ganz analog der unterschweflichten Säure, und ihre Existenz würde keinem Zweifel unterworfen sein, wenn die Verbindungen, die sie mit dem Natron eingeht, sich nicht so leicht zerlegten, und wenn noch andere jodichtsaure Salze dargestellt werden könnten; denn wenn man z. B. eine Barytsalzauflösung oder irgend ein anderes Salz, dessen Basis mit der Jodsäure eine unlösliche Verbindung eingeht, durch jodichtsaures Natron fällt, so bildet sich Jodbarium und jodsaure

Baryterde; Jodbarium bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, und jodsaure Baryterde fällt zu Boden. In einer eigenen Abhandlung werde ich die Versuche aufführen, die es wahrscheinlich machen, dass diese Verbindung jodichtsaures Natron sei, die jedoch nicht beweisen, dass man nicht auch diese Verbindung zusammengesetzt ansehen könnte aus Jodnatrium und jodsaurem Natron, den Verbindungen analog, die von Wöhler (salpetersaures Silberoxyd und Cyanquecksilber), von Berzelius (salpetersaures Kali und Schwefelwolfram) und von Liebig (salpetersaures Quecksilber und Jodquecksilber) entdeckt worden sind.

Ich wollte versuchen, nach welchen verschiedenen Methoden sich diese Verbindung darstellen lasse, und wandte unter anderen eine Auflösung von kaustischem Natron in Alkohol und von Jod in Alkohol an; es bildet sich, wenn man diese Auflösungen zueinander giesst, der bekannte von Serullas entdeckte Körper. Serullas, dem wir ausser der Entdeckung dieses Körpers eine grosse Anzahl interessanter Versuche, die er mit demselben anstellte, verdanken, giebt an, dass jodsaures Natron, Jodnatrium und Jodkohlenwasserstoff zugleich gebildet werden; ich bemerkte jedoch nicht die mindeste Spur von jodsaurem Natron. Ich habe diesen Körper nachher durch Kupfer, Eisen und Quecksilber zerlegt, dabei aber keine Bildung, weder von Wasserstoff noch von irgend einer anderen Gasart bemerkt, sondern nur eine Jodverbindung und Kohle erhalten, so dass dieser Körper nur aus Jod und Kohle besteht und sich dadurch bildet, dass, wenn die alkoholische Auflösung des Jods zur Auflösung des Natriumoxyds kommt, das Jod sich mit dem Natrium und der freigewordene Sauerstoff sich mit dem Wasserstoffe des Alkohols zu Wasser verbindet, die Kohle des Alkohols aber (wenn man diesen aus Kohlenwasserstoff und Wasser zusammengesetzt ansieht) verbindet sich mit einem anderen Antheile Jod zu Jodkohle.

Jodkohle mit Chlorquecksilber im Maximum destillirt, giebt eine Flüssigkeit, analog der, die Serullas bei der Destillation des Chlorphosphors erhielt, die nun also auch aus Jod und Kohle besteht, so dass wir zwei Verbindungen von Jod mit Kohle kennen und eine Verbindung von Jod und Kohlenwasserstoff, die von Faraday entdeckt worden ist und durch chemische Eigenschaften und Krystallformen von der Jodkohle sich unterscheidet. Die Untersuchung dieser Verbindungen, sowie die analogen Verbindungen, die das Brom liefert, hoffe ich Ihnen in einigen Monaten mittheilen zu können.

Hierüber äussert sich Berzelius im vorstehend angegebenen Auszug:

Mitscherlich hat eine neue Verbindung von Natron mit Jod entdeckt, deren Verhalten zeigt, dass sie weder Jodnatrium noch jodsaures Natron ist, die aber entweder ein Doppelsalz von beiden oder jodichtsaures Natron sein muss.

Ferner sagt B. J. 1829, S. 87—88:

Im Jahresbericht 1825, S. 84 erwähnte ich eines von Serullas entdeckten Körpers, den er aus Jod, Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt glaubte und von dem Taddei zu zeigen suchte, dass er Jodkohlenstoff ohne Wasserstoff sei. Diese Substanz hatte eine um so grössere Aufmerksamkeit gewonnen, da Faraday eine ähnliche Verbindung mit anderen Eigenschaften, aber von ganz derselben Zusammensetzung, wie sie Serullas angab, entdeckt hatte. Dies ist nun durch einige Versuche von Mitscherlich ins Klare gebracht worden; derselbe hat bewiesen, dass dieser Körper Jodkohlenstoff ist.

13.

Ueber die Veränderung der Krystallformen,

die durch verschiedene Temperaturgrade bei den schwefelsauren und selensauren Salzen hervorgebracht wird.

Pogg. Ann. 11, 1827, S. 323—332 u. 511—516; ausserdem veröffentlicht in Ann. Chim. 1828, S. 202—211; ein kurzer Auszug hierüber B. J. 1829, S. 134—137.

Viel früher, ehe ein Zusammenhang zwischen dem Gesetze der bestimmten Proportionen und der Krystallform der Körper bekannt war, hatte Berzelius schon aus den Gründen, die in der Lehre von den bestimmten Proportionen von ihm weitläufig auseinandergesetzt worden sind, angenommen, dass Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kupferoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Zinkoxyd, Bleioxyd, Baryterde und Strontianerde gleiche Atome Metall und Sauerstoff enthalten. Nachdem die arseniksauren und phosphorsauren Salze auf eine entscheidende Weise bewiesen hatten, dass die Krystallformen der Körper von der Anzahl der Atome, aus denen sie bestehen, abhängig sind, und dies Gesetz sich gleichfalls bei den Metalloxyden, die ich eben angeführt habe, bestätigte, doch so, dass die ersten acht Metalloxyde zu einer Klasse von isomorphen Körpern, die letzten drei zu einer andern Klasse gehörten, so war es meine Pflicht, die Ursache aufzusuchen, warum sich zwei Reihen von isomorphen Metalloxyden bilden, die eine gleiche Anzahl von Atomen haben. Schon durch die arseniksauren und phosphorsauren Salze wurde diese Aufgabe gelöst, da das saure phosphorsaure Natron bei derselben Zusammensetzung in zwei verschiedenen Formen krystallisirt. Leichter noch wurde diese Thatsache dadurch bewiesen, dass ein einfacher Körper, der Schwefel, wenn er geschmolzen wird, eine ganz andere Form annimmt, als wenn er aus einer Flüssigkeit (z. B. Schwefelkohlenstoff) herauskrystallisirt.

Es versteht sich von selbst, dass wenn diese Erscheinung bei einem einfachen Körper eintritt, sie um so leichter bei chemisch verschiedenen und zusammengesetzten Körpern, die gleich viel Atome enthalten, stattfinden müsse, so dass also jene 11 Metalloxyde gleiche Zahl von Atomen enthalten, durch einen besonderen Umstand aber in den drei letzten die Atome nicht auf gleiche Weise, wie in den acht anderen, angeordnet sind, es also Fälle geben kann, in denen alle Verbindungen der 11 Metalloxyde zu einer und derselben Klasse gehören, und andere Fälle, in denen diese Metalloxyde in andere Gruppen zerfallen. Die späteren Versuche haben dies vollkommen bestätigt. Der kohlensaure Kalk gehört als Aragonit zur kohlensauren Baryterde, Strontianerde und zum kohlensauren Bleioxyd, als Kalkspath zur ersten Klasse. Der Apatit (phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium oder Chlorcalcium) ist isomorph mit dem phosphorsauren oder arseniksauren Bleioxyde (phosphorsaures oder arseniksaures Bleioxyd mit Chlorblei). Der unterschwefelsaure Kalk ist isomorph mit der unterschwefelsauren Strontianerde und dem unterschwefelsauren Bleioxyd, während in den Verbindungen der Kieselerde mit den vier ersten Basen der ersten Reihe, mit der Kalkerde, Talkerde, dem Eisenoxydul und Manganoxydul, sich die Kalkerde in jedem Verhältniss mit den übrigen Basen austauscht, ohne die Form zu ändern. Seit vielen Jahren habe ich mir die meisten und wichtigsten von den einfachen und zusammengesetzten Körpern im krystallisirten Zustande dargestellt und eine grosse Anzahl von Erfahrungen sammeln können, aus denen ich die Verbindungen der Schwefelsäure und Selensäure mit den Metalloxyden der ersten Reihe wählen werde, um eine leichte Uebersicht von den Erscheinungen zu geben, die man, wenn man die Krystallisation bei verschiedenen Temperaturen bewirkt, beobachtet. Um diese Uebersicht zu erleichtern, gebe ich weder den Wassergehalt noch die Winkel der Krystallformen, oder ihre sekundären Flächen an, indem beides in eigenen Abhandlungen in den folgenden Heften vollständig geschehen soll.

Die erste Beobachtung, dass ein Salz mit verschiedenem Wassergehalte bei verschiedener Temperatur krystallisire, ist die schöne Entdeckung von Haidinger, dass das schwefelsaure Natron, welches bei gewöhnlicher Temperatur mit der bekannten Menge Wasser anschiesst, von + 33° C. an ohne Wasser krystallisirt. Auch bei den Auflösungen des schwefelsauren Zinkoxyds und der schwefelsauren Bittererde bemerkte er, dass sie bei einer erhöhten Temperatur isomorphe Krystalle von einer anderen Form geben, als die sind, die man bei der gewöhnlichen Temperatur erhält.

Schwefelsaures und selensaures Natron krystallisiren von ungefähr 33° an ohne Wasser, von derselben Temperatur also an, bei der ihre

grösste Löslichkeit stattfindet, in derselben Form, wie das selensaure und schwefelsaure Silberoxyd; bei der gewöhnlichen Temperatur krystallisiren schwefelsaures, selensaures und chromsaures Natron in der bekannten Form des Glaubersalzes mit Wasser.

Schwefelsaures Zinkoxyd, Nickeloxyd und schwefelsaure Bittererde, selensaures Zinkoxyd und selensaure Bittererde krystallisiren, die beiden letzteren bei einer Temperatur unter 15°, die drei ersteren noch mehrere Grade jenseit dieser Temperatur in isomorphen Formen, die zum prismatischen System gehören.

Schwefelsaures Nickeloxyd und selensaures Zinkoxyd krystallisiren bei einer Temperatur zwischen 15° bis 20° und selensaures Nickeloxyd bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre in isomorphen Formen, in Quadratoktaëdern. — Die Krystalle des schwefelsauren Nickeloxyds, die zum prismatischen System gehören, ändern sich in diese Form auf eine recht merkwürdige Weise um. Wenn man nämlich die prismatischen Krystalle in einem verschlossenen Gefässe dem Sonnenlichte (im Sommer) aussetzt, so verändert sich die Lage der kleinsten Theile in der festen Masse, ohne dass ein flüssiger Zustand entsteht, und wenn man nach einigen Tagen die Krystalle, die noch ganz die vorige Form auf der Oberfläche beibehalten, entzweibricht, so bestehen sie aus Quadratoktaëdern, die manchmal die Grösse einiger Linien haben; ich habe die Quadratoktaëder, aus denen ein solcher prismatischer Afterkrystall besteht, recht gut messen können. Das prismatische selensaure Zinkoxyd braucht man nur auf ein Papier, das von der Sonne beschienen wird, zu legen; wenn man wenige Augenblicke nachher den prismatischen Krystall entzweibricht, besteht er aus einer Anhäufung von Quadratoktaëdern. Das selensaure Nickeloxyd kenne ich bisher nur als Quadratoktaëder. Brooke giebt an, dass man das schwefelsaure Nickeloxyd in Quadratoktaëdern erhalte, wenn in der Auflösung des Salzes ein Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden war; wenigstens gelingt dies nicht immer, denn aus einer mit Schwefelsäure stark übersättigten Auflösung habe ich prismatische Krystalle erhalten, die sich aber bei einer etwas wärmeren Luft (20° bis 30°) in Quadratoktaëder veränderten, denn auch das Sonnenlicht wirkt nur durch seine Wärme. Dieselbe Beobachtung hat Wöhler beim honigsteinsauren Ammoniak gemacht.

Schwefelsaure Bittererde, schwefelsaures Zinkoxyd und Nickeloxyd krystallisiren aus einer (etwas über 30°) warmen Auflösung, selensaure Bittererde und selensaures Kobalt bei einer Temperatur von etwas über 15°, und schwefelsaures Kobalt, wenn eine über 30° warme konzentrirte Auflösung bei einer Temperatur von 15° bis 20° hingestellt wird, in isomorphen Krystallen, deren Form hemiprismatisch ist, mit

dem Eisenvitriol aber weder in Hinsicht der sekundären Flächen noch der Winkel irgend eine Aehnlichkeit besitzen.

Die Veränderung der Form eines festen Körpers (Veränderung der Lage der Atome, also Verschiebbarkeit der Atome, ohne dass ein flüssiger Zustand eintritt), habe ich zuerst bei der schwefelsauren Bittererde gefunden.*) Wenn man schwefelsaure Bittererde oder schwefelsaures Zinkoxyd langsam in Alkohol erwärmt und dann kocht, so wird der Krystall allmählich undurchsichtig, und wenn man ihn zerbricht, besteht er aus einer grossen Anzahl neugebildeter Krystalle, deren Form von der der angewandten Krystalle ganz verschieden ist.

Die Versuche mit dieser Verbindung, sowie mit dem schwefelsauren Nickeloxyd, beweisen, dass die Atome der festen Körper, wenn gewisse Umstände eintreten, die eine andere Anordnung der Atome (eine andere Krystallform) nothwendig machen, gegeneinander verschiebbar sind. Diese Erscheinungen kommen in der Geologie gleichfalls sehr häufig vor, und bei den glasigen Körpern, z. B. bei der arsenichten Säure, die nach einer gewissen Zeit ganz erdig wird; auch bei den durchsichtigen Krystallen des geschmolzenen Schwefels, die nach einiger Zeit undurchsichtig werden, ist dies der Fall.

Selensaures Zinkoxyd habe ich in einer und derselben Auflösung drei verschiedene Formen annehmen sehen: zuerst aus einer warmen Auflösung die gewöhnliche Form des schwefelsauren Manganoxyduls, dann das Quadratoktaëder, und endlich bei einer sehr niedrigen Temperatur die prismatische Form. Wenn die Auflösung kalt wurde, so waren zu gleicher Zeit Krystalle von quadratoktaëdrischer und tetartoprismatischer Form nebeneinander herauskrystallisirt, blieb die Temperatur, wobei nur die quadratoktaëdrische Form sich bilden konnte, lange dieselbe, so lösten sich die tetartoprismatischen Krystalle nach und nach auf, und die anderen wurden grösser. Es ist eine bekannte Sache, dass, wenn eine Menge kleiner Krystalle aus einer Auflösung krystallisirt sind, daraus nach und nach einige grosse entstehen, weil nämlich durch den gewöhnlichen Wechsel der Temperatur des Tags sich

*) Und zwar zufällig: ich hatte gefunden, dass der Gyps, was seine doppelte Strahlenbrechung anbetrifft, bei einer Temperatur von $73\frac{1}{2}$° R. ein einachsiger Krystall wird, bei dieser Temperatur also zu derselben Klasse gehört, wohin der Kalkspath, Idocras, Beryll u. a. m. gehören, und wollte untersuchen, ob irgend einer der Bestandtheile des Gypses davon die Ursache sei, besonders der Wassergehalt. Unter den wasserhaltigen Substanzen stellte ich auch mit der schwefelsauren Bittererde Versuche an und fand, dass die doppelte Strahlenbrechung nur sehr wenig verändert wird im Vergleiche mit der beim Gyps, obgleich die Quantität Wasser viel grösser im Bittersalz ist; bis 56° veränderte sich die Strahlenbrechung ganz regelmässig, dann aber wurde der Krystall undurchsichtig, und die Veränderung der Form fand statt. Dieser Versuch wurde in erwärmtem Oel angestellt.

etwas von den Krystallen auflöst, das des Nachts wieder an die nicht aufgelösten sich absetzt. Interessanter als diese Erscheinung, obgleich eben so leicht zu erklären, ist die Vergrösserung der Krystalle dadurch, dass sich Krystalle von einer anderen Form auflösen, die natürlich schon dadurch, dass sie sich mit mehr Wasser verbinden können, leicht löslicher werden; die tetartoprismatischen Krystalle enthalten nämlich weniger Wasser als die quadratoktaëdrischen. Eine sonderbare Erscheinung habe ich noch bei der Verbindung bemerkt, deren ich auf Seite 236 und 237 als jodichtsaures Natron erwähnt habe; wenn man Krystalle von jodsaurem Natron,*) die sich bei ungefähr 5° gebildet haben, mit einer ziemlich konzentrirten Auflösung von Jodnatrium übergiesst, so ändern sich nach und nach, jedoch so, dass immer eine bedeutende Menge von festen Krystallen in der Flüssigkeit bleibt, die Krystalle des jodsauren Natrons in jodichtsaures Natron um, wenn die Temperatur der Luft nur nicht bis 15° und darüber steigt.

Schwefelsaures Eisenoxydul und Kobaltoxyd krystallisiren bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, selensaures Kobaltoxyd bei einer Temperatur unter 10° und schwefelsaures Manganoxydul bei einer Temperatur unter 5° in isomorphen Krystallen in der bekannten Form des Eisenvitriols.

Selensaures und schwefelsaures Kupferoxyd kenne ich nur in der bekannten Form des Kupfervitriols;**) erwärmt man eine konzentrirte Auflösung von selensaurem Kupferoxyd zu stark, so erhält man ein basisches selensaures Kupferoxyd.

Selensaures und schwefelsaures Manganoxydul, selensaures Zinkoxyd und selensaures Kobaltoxyd krystallisiren, die ersteren von ungefähr + 5° an, die beiden letzteren aus einer Auflösung von etwa 30° bis 40° in isomorphen Krystallen, die zum tetartoprismatischen System gehören und weder in Hinsicht der sekundären Flächen noch der Winkel eine Aehnlichkeit mit der Form des Kupfervitriols zeigen.

Schwefelsaures Eisenoxydul krystallisirt bei einer Temperatur von ungefähr 80° in Krystallen, die zum prismatischen System gehören; nur bei diesem Salze habe ich diese Form beobachtet. Man erhält sie

*) Auch das jodsaure Natron krystallisirt, je nachdem die Temperatur verschieden ist, verschieden, bei 10° und darüber in kleinen Fasern, die in Warzen zusammen gruppirt sind, bei 5° und niedriger in schönen grossen durchsichtigen, leicht bestimmbaren und messbaren Krystallen.

**) Ich habe einst in einer früheren Abhandlung angegeben, dass das schwefelsaure Manganoxydul isomorph mit dem schwefelsauren Kupferoxyd sei. In der That habe ich damals solche Krystalle erhalten; aber nie ist es mir nachher wieder gelungen, das reine schwefelsaure Manganoxydul anders als entweder in der gewöhnlichen Form, von der Beudant richtig bemerkt, dass sie ganz von der des Kupfervitriols verschieden sei, oder in der Form des Eisenvitriols zu erhalten.

entweder, wenn man eine heisse Auflösung von Eisenvitriol in einem Gefäss, das von heissem Sande umgeben ist, krystallisiren lässt, oder wenn man grosse Krystalle von Eisenvitriol mit Alkohol kocht; dann bleibt die äussere Form des Eisenvitriols gewöhnlich dieselbe; wenn man aber den Krystall zerbricht, so sind im Innern hohle Räume, in denen diese neuen Krystalle sich gebildet haben, da Wasser bei dieser Umänderung fortgegangen ist.

Schwefelsaure und selensaure Kalkerde krystallisiren aus einer wässerigen Auflösung nur in der bekannten Form des Gypses; selensaure Kalkerde zu schmelzen habe ich keine Gelegenheit gehabt; geschmolzene schwefelsaure Kalkerde hat die Form des Anhydrits.*)

Die essigsauren Salze bieten ähnliche Beispiele dar. Die essigsaure Strontianerde, die bei der gewöhnlichen Temperatur (ungefähr 15°) krystallisirt, enthält so viel Wasser, dass der Sauerstoff der Strontianerde nur zum Sauerstoff des Wassers sich wie 2 : 1 verhält; bei einer niedrigen Temperatur enthält sie 8 Mal so viel Wasser, und diese Verbindung schmilzt bei 20° in ihrem Krystallisationswasser, sowie das mit dem schwefelsauren Natron isomorphe chromsaure Natron auf der blossen Hand schmilzt. Essigsaure Baryterde enthält bei ungefähr 15° und darüber krystallisirt so viel chemisch gebundenes Wasser, dass der Sauerstoff des Wassers und der Sauerstoff der Baryterde einander gleich sind, unter 15° krystallisirt dagegen 3 Mal so viel Wasser, und dann ist das Salz isomorph mit dem essigsauren Bleioxyd, das dieselben Proportionen Wasser enthält.

Von den arseniksauren und phosphorsauren Salzen habe ich schon des dimorphen sauren phosphorsauren Natrons erwähnt; es krystallisiren das phosphorsaure und das arseniksaure Natron gleichfalls bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenem Wassergehalte. In einer Abhandlung über die arseniksauren und phosphorsauren Salze habe ich diese Krystalle als die eines Doppelsalzes von arseniksaurem oder phosphorsaurem Kali-Natron beschrieben. Späterhin habe ich gefunden, dass das Kali dieser Verbindung nur beigemengt ist. Haidingers krystallographische Beschreibung, und Gmelins und Clarkes Bestimmung des Wassergehalts dieser Salze stimmen mit meinen Angaben nahe überein; ich werde im Dezemberhefte diese arseniksauren und phosphorsauren Salze weitläufiger beschreiben.**)

*) Sehr schöne Krystalle von geschmolzener schwefelsaurer Kalkerde verdanke ich dem Herrn Geheimrath Frick, der in einem Platintiegel schwefelsaure Kalkerde im Porzellanofen geschmolzen hatte.

**) Ich führe diese essigsauren und arseniksauren Salze aus dem Grunde noch an, weil mir von zwei Seiten, von einem englischen und einem deutschen Gelehrten, diese Salze als Einwürfe gegen den von mir aufgestellten Zusammenhang der

Die sämmtlichen in dieser Abhandlung angeführten Grade beziehen sich auf das Centesimalthermometer.

In einem Briefe von Mitscherlich vom 30. Mai 1827 an Berzelius giebt Mitscherlich einen kurzen Auszug der Abhandlung und fügt hinzu:

Wenn auch von den detaillirten Untersuchungen der Krystallfigur und genauer Bestimmung der Winkel der Krystalle, das eine sehr mühsame Arbeit ist, kein bedeutendes direktes Resultat zu erwarten ist, so schmeichle ich mich doch immer mit der Hoffnung, dass, wenn je das höhere Gesetz, was man bei krystallographischen Untersuchungen jetzt zu suchen hat, wie nämlich aus zwei Formen eine dritte entstehe und zu berechnen sei, gefunden werden wird, dies nur bei solchen einzelnen Untersuchungen geschehen kann....

Eine Unterselensäure zu entdecken, muss ich aufgeben, so glücklich mich dies auch gemacht haben würde; es bildet sich, wenn konzentrirte selenichte Säure auf Mangansuperoxyd, Bariumsuperoxyd oder Bleisuperoxyd einwirken, nur Selensäure; ebenso wenig habe ich eine unterselenichte Säure haben können; sonderbar ist es, dass schweflichtes Natron Selen auflöst und, mit Säuren behandelt, es sich wieder ausscheidet; selenichtsaures Natron thut dies nicht. Eine höhere Tellursäure darzustellen, ist weder mir noch Hrn. Magnus, der mit dem Tellur jetzt sich viel beschäftigt, gelungen....

14.

Ueber die Krystallformen

und die Zusammensetzung der schwefelsauren, selensauren und chromsauren Salze. (Erste Abhandlung.)

(Siehe Tafel VII.)

Pogg. Ann. 12, 1828, S. 137; ausserdem veröffentlicht in Ann. Chim. 38, 1828, S. 54; ein kurzer Auszug hierüber B. J. 1830, S. 137.

Ich will es versuchen, eine Verpflichtung zu erfüllen, zu der ich mich durch frühere Abhandlungen und Versprechungen verbunden fühle; ich habe in den verflossenen Jahren mir den grössten Theil der krystallisirten Körper zu verschaffen gesucht und bisher nur einzelne Reihen, wie die phosphorsauren und arseniksauren Salze, oder einzelne Erscheinungen, wie das Krystallisiren des Schwefels, in zwei verschiedenen

chemischen Zusammensetzung und der Krystallformen gemacht worden sind. Da mit den von diesen Salzen hergenommenen und durchaus grundlosen Einwürfen noch andere Unrichtigkeiten und auch Ausfälle auf meine Person verbunden waren, so habe ich es für unpassend und unnöthig gehalten, sie speziell zu widerlegen. Einwürfe, die eine persönliche Richtung genommen, habe ich bisher nie beantwortet, weil ich der Meinung bin, dass es für Jeden beruhigender sein muss, die von ihm begangenen Fehler selbst zu entdecken und zu verbessern, als durch einen Anderen auf sie aufmerksam gemacht zu werden.

Formen herausgesucht, um dadurch einzelne Theile der Theorie der Chemie, Physik oder Mineralogie zu erklären. Meine Absicht ist jetzt, in einer Reihe von kleineren Abhandlungen die Krystallformen der wichtigsten einfachen und zusammengesetzten Körper zu beschreiben und zugleich ihre Zusammensetzung und ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften anzuführen, indem ich die für die Krystallographie oder für den Zusammenhang der Krystallform mit der chemischen Zusammensetzung und mit den optischen oder anderen Eigenschaften interessanten Körper weitläufiger, andere dagegen nur ganz kurz beschreiben werde. Ich habe aus diesem Grunde die schwefelsauren, selensauren und chromsauren Salze zuerst gewählt, weil bei diesen Salzen fast alle Erscheinungen, worauf die Lehre vom Zusammenhang der Krystallform und chemischen Zusammensetzung, und worauf die Krystallographie selbst beruht, vorkommen; ausserdem kann ein Jeder sich die schwefelsauren Salze verschaffen, so dass man an diesen Salzen die Krystallographie und Isomorphie am leichtesten studiren und erlernen kann, und zugleich eignen sie sich am besten zur Wiederholung der wichtigsten Thatsachen.

Das schwefelsaure Silberoxyd.
Das selensaure Silberoxyd.
Das wasserfreie schwefelsaure Natron.
Das wasserfreie selensaure Natron.

Die einfache Form dieser Salze ist ein Rhombenoktaëder (Fig. 1), zu dem die Flächen d, n und a (Fig. 2) hinzukommen.

Die Fläche d ist unter denselben Winkel gegen die anliegenden Flächen P geneigt.

Die Fläche n ersetzt die Kante D und bildet mit den anliegenden Flächen P, gegen die sie gleich geneigt ist, einander parallele Kanten.

Die Flächen a bilden ein stumpferes Oktaëder; die Kanten zwischen a und P sind denen zwischen P und P″ parallel; die Kante, die die Flächen dieses stumpfen Oktaëders mit den Flächen des schärferen bildet, sind einer Fläche, die durch die Kanten D D geht parallel; durch eine Messung der Neigung von a zu a″ wurde gefunden, dass tang. $\frac{1}{2}$ c : c′ zu tang. $\frac{1}{2}$ C : C′ wie 3 : 1 sich verhalte.

Nach der Fläche d ist der blätterige Bruch sehr ausgezeichnet, nach den Flächen P gleichfalls sehr deutlich.

Gewöhnlich erscheinen die Krystalle so, wie ich sie gezeichnet habe; manchmal verlängern sie sich nach der Richtung von P′ und P, so dass sie alsdann als Prismata erscheinen, deren Seitenflächen durch P und P′ gebildet werden, und dessen scharfe Seitenkante durch die Fläche d ersetzt wird.

Bei allen vier Verbindungen ist Anzahl und Ausbildung der Flächen vollkommen dieselbe.

Das schwefelsaure Silberoxyd ist vom schwefelsauren Natron, was die Winkel anbetrifft, etwas verschieden, P neigt sich gegen P′ beim schwefelsauren Natron unter 135° 41′, beim selensauren Natron unter ungefähr 134° 22′, beim schwefelsauren Silber unter 136° 20′, beim selensauren Silber unter 135° 42′; P neigte sich gegen P″ beim schwefelsauren Natron unter 123° 43′, beim schwefelsauren Silber unter 125° 11′, beim selensauren Natron ungefähr 123° 13′, beim selensauren Silberoxyd unter 123° 30′.

Nach der eben angeführten Messung des schwefelsauren Natrons sind die Winkel der Krystalle folgende:

	P : P′	= 135° 41′
	P : P″	= 123° 43′
	P′ : P″	= 104° 18′
	n : n′	= 129° 21′
	C : C′	= 118° 46′
	P : d	= 134° 19′
	n : d	= 125° 19½′
	a′, : a″″	= 63° 51½′
	a′ : P′	= 150° 4¼′
Kante	c : c′	= 121° 13′

Diese vier Salze sind neutrale Verbindungen ohne Krystallwasser, und daher zusammengesetzt

das schwefelsaure Silberoxyd aus:

Schwefelsäure	25,66
Silberoxyd	74,34,

das selensaure Silberoxyd aus:

Selensäure	35,37
Silberoxyd	64,63,

das schwefelsaure Natron aus:

Schwefelsäure	56,18
Natron	43,82,

das selensaure Natron aus:

Selensäure	67,03
Natron	32,97.

Die Eigenschaft des schwefelsauren Natrons, aus einer warmen Auflösung ohne Wasser zu krystallisiren, ist zuerst von Haidinger entdeckt worden, eine Entdeckung, die durch die grosse Anzahl von

Salzen, von denen es sich später gezeigt, dass sie bei einer erhöhten Temperatur entweder ohne Wasser oder mit weniger Wasser krystallisiren, für die Lehre von der Isomorphie von grosser Wichtigkeit geworden ist. Man erhält das wasserfreie schwefelsaure und das wasserfreie selensaure Natron sehr leicht, wenn man eine konzentrirte Auflösung bei einer Temperatur über 33° C. krystallisiren lässt, oder wenn man Krystalle von wasserhaltigem schwefelsauren oder selensauren Natron, die man in eine Schaale oder auf Papier gelegt hat, durch Erwärmen langsam entwässert; ich habe auf diese Weise Krystalle von der Länge eines halben Zolls erhalten; auch wenn man wasserfreies schwefelsaures Natron schmilzt, erhält man diese Krystalle. Das wasserfreie schwefelsaure Natron bildet sich auch durch die Sonnenhitze in Spanien; es ist von Casaseca als ein eigenthümliches Mineral entdeckt und von Cordier krystallographisch beschrieben. Cordiers Beschreibung, obgleich er keine gute messbare Krystalle erhielt, stimmt ziemlich mit meinen Angaben überein.

Es ist unstreitig, dass die sonderbare Erscheinung, die das schwefelsaure und selensaure Natron, was ihre Löslichkeit im Wasser anbetrifft, zeigen, dass nämlich der Punkt der grössten Löslichkeit (eine Beobachtung, die Gay-Lussac zuerst beim schwefelsauren Natron gemacht hat) bei beiden Salzen bei ungefähr 33° C. stattfindet, und über und unter dieser Temperatur die Löslichkeit abnimmt, mit der Bildung der wasserfreien Salze zusammenhängt; denn bis 33° C. ist ein Körper, der Krystallwasser enthält, in der Auflösung, jenseits dieser Temperatur ein Körper ohne Krystallwasser, also eine andere Verbindung. Beim Kochsalz ist es ganz derselbe Fall, dessen Löslichkeit bei — 10° viel geringer ist, als von 0° bis 100°, weil alsdann ein Körper mit Krystallisationswasser sich in der Flüssigkeit befindet. Auch das schweflichtsaure Natron hat eine ähnliche Eigenschaft wie das schwefelsaure und selensaure, was die Löslichkeit anbetrifft, aber auch dies krystallisirt bei einer erhöhten Temperatur ohne Krystallisationswasser. Schon die isomorphen arseniksauren und phosphorsauren Salze sind fast ganz gleich löslich in Wasser, und in der That folgt noch aus vielen anderen Erscheinungen, dass ein inniger Zusammenhang zwischen der Löslichkeit in Wasser und der gleichen Krystallform stattfindet, doch wird dieser durch manche Nebenumstände bedingt, z. B. durch verschiedene Verwandtschaft der Salze zum Wasser, die durch wenige Temperaturgrade verändert wird und durch andere noch nicht aufgefundene Ursachen. Die Schmelzbarkeit der Körper scheint in gar keinem Verhältniss zu ihrer Form zu stehen, so dass von isomorphen Körpern einige sehr leicht schmelzbar, andere fast ganz unschmelzbar sind, alle Silikate, z. B. der Talkerde, sind unschmelzbar, die des Manganoxyduls sehr leicht schmelzbar.

Das wasserfreie selensaure Natron erhält man noch leichter als das schwefelsaure, da es bei einer noch etwas niedrigeren Temperatur als das schwefelsaure ohne Wasser krystallisirt. Genau die Temperatur anzugeben, bei der die wasserfreien Salze anfangen sich zu bilden, ist sehr schwer; bei beiden Salzen tritt dies gewiss bei 40° C. ein.

Selensaures und schwefelsaures Silberoxyd erhält man am besten, wenn man diese Körper aus einer Auflösung in Salpetersäure krystallisiren lässt, also am leichtesten, wenn man salpetersaures Silber mit Schwefelsäure oder Selensäure fällt und die Fällung in Salpetersäure auflöst; beide Salze sind nur wenig in Wasser löslich und nur etwas mehr in Salpetersäure. Vergleicht man die Löslichkeit dieser Salze mit der der Natronsalze, so sieht man, dass die Isomorphie der Körper nicht allein die gleiche Löslichkeit hervorbringe.

Schwefelsaures Silberoxyd-Ammoniak.
Selensaures Silberoxyd-Ammoniak.
Chromsaures Silberoxyd-Ammoniak.

Die einfache Form dieser Salze ist ein gerades Prisma (Fig. 3) mit quadratischer Basis, zu dem die Flächen a und d (Fig. 4) hinzukommen.

Die Fläche d ist gleich gegen M und M′ geneigt, die Kanten, die sie mit dieser Fläche macht, sind einander parallel.

Die Flächen a ersetzen die Kanten zwischen d und P, so dass sie vergrössert ein Quadratoktaëder bilden würden; durch sie wird die Höhe des Prismas bestimmt.

M neigt sich gegen M und d gegen d unter 90° bei allen drei Verbindungen, die Fläche a neigt sich gegen P bei der schwefelsauren Verbindung nach einer Messung unter 127°, nach einer anderen unter 127° $13\frac{1}{2}'$, bei der selensauren unter 127° $16\frac{1}{3}'$ bei der chromsauren unter 127° 47′.

Wenn man von der Messung der Fläche a zu P zu 127° ausgeht, so sind die Neigungen folgende:

M : d = 135°
M : M′ = 90°
d : d′ = 90°
a : a′ = 106°
a : d = 127°
a : a″ = 74°

Man erhält diese Salze sehr leicht, wenn man gefälltes schwefelsaures, selensaures oder chromsaures Silberoxyd nur mit so viel erwärmtem konzentrirten Ammoniak übergiesst, bis sich alles auflöst; beim

Erkalten krystallisiren alsdann diese Verbindungen in schönen Krystallen heraus, die sich in Wasser unverändert und leicht wieder auflösen. Das schwefelsaure und selensaure Salz ist farbenlos und durchsichtig, das chromsaure gelb; die Krystalle der schwefelsauren Verbindung bleiben, lange der atmosphärischen Luft ausgesetzt, unverändert; die der selensauren Verbindung entwickeln Ammoniak; die der chromsauren Verbindung zersetzen sich am schnellsten.

Die Zusammensetzung der schwefelsauren Verbindung ist von meinem Bruder durch eine quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile ausgemittelt worden; ich habe mich überzeugt, dass die anderen beiden Salze der schwefelsauren Verbindung analog zusammengesetzt sind.

Die schwefelsaure Verbindung besteht aus:

Schwefelsäure	21,04
Silberoxyd	60,95
Ammoniak	18,01

Die selensaure Verbindung also aus:

Selensäure	29,70
Silberoxyd	54,26
Ammoniak	16,04

Die chromsaure Verbindung aus:

Chromsäure	25,74
Silberoxyd	57,32
Ammoniak	16,94

Diese drei Verbindungen sind dem von Berzelius analysirten basischen schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak analog zusammengesetzt. Sie enthalten doppelt so viel Ammoniak als zur Sättigung der Säure nothwendig ist, und die Säure würde mit dem Silberoxyd eine neutrale Verbindung bilden. Mein Bruder hat schon mehrere mögliche Fälle angeführt, wie man sich diese Verbindung zusammengesetzt denken kann; mir scheint jetzt die Annahme wahrscheinlich zu sein, dass sie aus einer Verbindung von neutralen Ammoniaksalzen mit Silberoxyd-Ammoniak bestehen. Das chromsaure Salz sieht nämlich gelb aus, wird aber, sobald es Ammoniak verliert, roth. Setzt man zu einer Auflösung dieser Verbindungen in Wasser kaustisches Kali, so fällt sogleich ein Niederschlag nieder, der aus Silberoxyd-Ammoniak besteht und heftig detonirt; späterhin krystallisirt noch von diesem Körper aus der Auflösung, indem Ammoniak fortgeht, heraus, denn Silberoxyd-Ammoniak ist in Ammoniak löslich.

Schwefelsaures Nickeloxyd.
Selensaures Nickeloxyd.
Selensaures Zinkoxyd.

Die einfache Form dieser Verbindungen ist ein Quadratoktaëder (Fig. 5), zu dem die Flächen e, g, a, c und b (Fig. 7 und 8) hinzukommen.

Die Fläche e ist gleich gegen die anliegenden Flächen P geneigt.

Die Fläche g ist gleichfalls gleich gegen die anliegenden Flächen P geneigt.

Die Fläche a ist gleichfalls gleich gegen die anliegenden Flächen P geneigt und bildet mit ihnen einander parallele Kanten.

Die Fläche c bildet mit g und P parallele Kanten, es ist also ein stumpferes Oktaëder, c ist gleich gegen die Flächen a geneigt und bildet damit einander parallele Kanten, woraus folgt, dass tang. $\frac{1}{2}$ c′ : c′′′′ zu tang. P′ : P′′′′ sich wie 2 : 1 verhalten.

Die Flächen b bilden mit a und g parallele Kanten; sie bilden also ein stumpferes Oktaëder, als die Flächen a; und da jede Fläche b mit c und P Kanten bildet, die einander parallel sind, so folgt daraus, dass tang. $\frac{1}{2}$ b′ : b′′′′ zu tang. $\frac{1}{2}$ a′ : a′′′′ wie 3 : 2 sich verhält.

Nach der Fläche g findet ein sehr deutlicher blätteriger Bruch statt.

Bei allen drei Salzen ist die Anzahl und Ausbildung der Flächen vollkommen dieselbe.

Die Winkel zeigten bei den Krystallen der verschiedenen Salze keine grössere Abweichung, als bei verschiedenen Krystallen desselben Salzes. Beim schwefelsauren Nickeloxyd neigte sich P zu P′′ unter 139° 17$\frac{1}{2}$′, beim selensauren Zinkoxyd unter 138° 53′, beim selensauren Nickeloxyd unter 138° 56′.

Wenn man die Messung des selensauren Nickeloxyds zu Grunde legt, so ist die Neigung der Flächen zueinander folgende:

P : P′′	=	138° 56′
P : P′′′′′	=	41° 4′
P : P′	=	97° 4′
P : g	=	110° 32′
e : e′	=	90°
e : g	=	90°
P : e	=	131° 28′
a : a′′′′′	=	55° 49′
a : g	=	117° 54$\frac{1}{2}$′
a : e	=	152° 5$\frac{1}{2}$′
a : a′′	=	124° 11′

b : b'''''	=	76° 56½'
b : g	=	128° 28¼'
c : c'''''	=	73° 40'
c : g	=	126° 50'

In den drei Salzen verhält sich der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 3 und zum Sauerstoff des Wassers nach dem Versuche nahe wie 1 : 7.

Das schwefelsaure Nickeloxyd besteht demnach aus:

Schwefelsäure	28,51
Nickeloxyd	26,71
Wasser	44,78

Das selensaure Nickeloxyd aus:

Selensäure	38,37
Nickeloxyd	22,90
Wasser	38,73

Das selensaure Zinkoxyd aus:

Selensäure	38,11
Zinkoxyd	24,13
Wasser	37,76

Ich werde in Nachfolgendem eine andere Form des schwefelsauren Nickeloxyds und schwefelsauren Zinkoxyds beschreiben, die von dieser ganz verschieden ist; die beiden verschiedenen Formen hängen von der Temperatur ab, bei der sich die Krystalle bilden. Selensaures Zinkoxyd bei einer Temperatur von 10° in prismatischen Krystallen krystallisirt, verändert seine Form schon dadurch, dass es nur auf ein von der Sonne erwärmtes Papier gelegt wird. Sehr gut beobachtet man diese Erscheinung auch beim schwefelsauren Nickeloxyd, das bei einer Temperatur von 15° noch in prismatischen Krystallen krystallisirt; wenn grosse Krystalle dieses Salzes der Sonnenwärme in einem verschlossenen Gefäss ausgesetzt werden, so behalten die Krystalle manchmal die äussere Form so bei, dass man z. B. die Neigung der Seitenflächen gegeneinander noch durch Messung bestimmen kann, bricht man sie aber entzwei, so bestehen sie aus einer Menge von Krystallen, zuweilen von der Grösse mehrerer Linien, die Quadratoktaëder sind; ich habe solche Quadratoktaëder messen können. Die Veränderung dauerte 2 bis 3 Tage. Ich habe den Wassergehalt durch eine vollständige Analyse der Verbindung bestimmt; die in Quadratoktaëder veränderten prismatischen Krystalle, die viele Tage dem Sonnenlichte in einem offenen Glase ausgesetzt waren, gaben 30,14 Schwefelsäure, die Quadratoktaëder, die aus einer

warmen Auflösung krystallisirt waren, 29,88 pCt. Schwefelsäure; nimmt man das Mittel, so enthält das Quadratoktaëder 30,02 Schwefelsäure, 28,13 Nickeloxyd und 41,85 Wasser, also 2,93 Wasser weniger als es enthalten sollte, wenn sieben Proportionen Wasser darin sind. Es folgt aus dieser Erscheinung, wie aus vielen anderen, die ich in meiner vorhergehenden Abhandlung angeführt habe, dass die einzelnen Theile der Materie in den festen Körpern gegeneinander verschiebbar sind, dass sie eine andere Lage annehmen können, ohne dass der Körper flüssig wird.

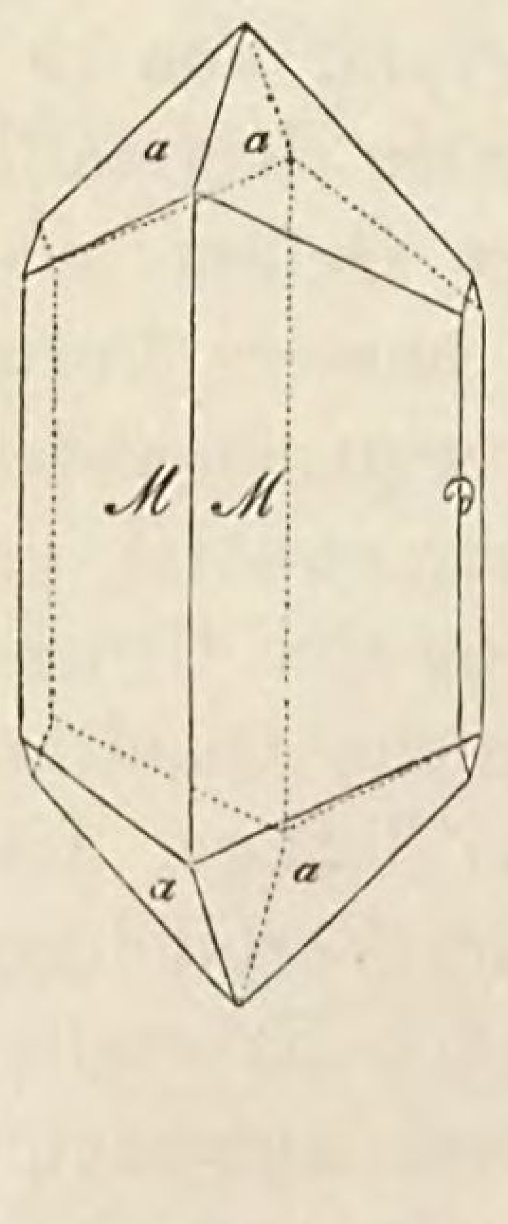
15.

Ueber die Krystallform der Kohlenstickstoffsäure.

Pogg. Ann. 13, 1828, S. 375—376.

Diese von Liebig entdeckte Säure, die schon durch ihre Zusammensetzung sehr interessant ist, verdient dadurch noch mehr Berücksichtigung, weil sie wahrscheinlich durch Behandlung von vielen organischen Substanzen mit Salpetersäure, wie Liebig dies schon bei mehreren gezeigt hat, gebildet wird. Ich habe aus diesem Grunde, da die Krystallform ein so leichtes und sicheres Mittel ist, entweder ähnliche Substanzen zu unterscheiden, oder eine grosse Anzahl von Eigenschaften bei isomorphen Verbindungen zu errathen, die Gelegenheit, die mir Herr Dr. Wöhler durch sehr schöne Krystalle gegeben hat, die Form dieser Säure zu beschreiben, nicht vorbeigehen lassen wollen, wenn diese Bestimmung auch sogleich keine weiteren Folgerungen erlaubt.

Die Form der Krystalle gehört zum rhombenoktaëdrischen System.



M sind die Seitenflächen des Prismas.

Die Flächen d sind gleich gegen die beiden angrenzenden Flächen geneigt.

Die Flächen a bilden ein Rhombenoktaëder; die Tangente des halben Winkels von M zu M verhält sich zur Tangente des halben Winkels der Kanten, die durch die Flächen a an der Basis des Oktaëders gebildet werden wie 2 : 1; diese Kanten entstehen, wenn die Flächen a sich so vergrössern, dass die Flächen M verschwinden.

M : M = 128° 36′
M : d = 115° 42′
a : a = 109° 50′
a : d = 125° 5′
a : a auf der Rückseite 111° 57′.

16.

Ueber das Aufschliessen der Kieselfossilien
über der Weingeistlampe.

Pogg. Ann. 14, 1828, S. 189; ein kurzer Auszug in B. J. 1830, S. 179.

Eine ähnliche Erscheinung, wie Berthier beim Schmelzen einer grossen Anzahl von Salzen, die in atomistischen Verhältnissen gemengt worden sind, beobachtet hat, benutzt man hier, um Kieselfossilien, die sonst mit kohlensaurem Kali oder Natron im Platintiegel zwischen Kohlen geschmolzen werden müssen, über der Weingeistlampe zu zersetzen. Man macht nämlich ein Gemenge von 5 Theilen kohlensaurem Kali und 4 Theilen kohlensaurem Natron und mischt damit das geschlemmte Fossil. Dies Gemenge der beiden kohlensauren Salze schmilzt so leicht, dass man 15 g desselben über einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge in vollem Fluss erhalten kann. Wirft man Sand hinein, so braust unter Auflösung desselben die Flüssigkeit auf, ebenso als wenn man irgend eine andere Säure zu den kohlensauren Salzen hinzugesetzt hätte. Dies Aufbrausen verursacht ein Spritzen, und bei starkem Zusatz von kieselhaltigen Fossilien wird die Masse auch ausserdem zu schwerflüssig, um das Fossil, wenn es nicht gepulvert und gut damit gemischt worden, aufzulösen. Aus diesem Grunde mischt man das geschlämmte Fossil mit dem Gemenge. Mehrere Gramm Feldspath werden auf diese Weise sehr schnell über der Weingeistlampe zersetzt.

17.

Ueber die rauchende Salpetersäure.

Pogg. Ann. 15, 1829, S. 618—619; ausserdem veröffentlicht in Ann. Chim. 43, 1830, S. 220—221; Quart. J. of Sc. 1, 1830, S. 412; ein kurzer Auszug B. J. 1831, S. 80.

Für die Herausgabe eines Kompendiums der Chemie war ich gezwungen, über die Darstellung und Destillation der Salpetersäure und Salzsäure einige Versuche anzustellen, von denen ich einige gelegentlich anführen werde, welche vielleicht, weil sie mit so gewöhnlichen Substanzen angestellt worden sind, einiges Interesse haben; von diesen will ich jetzt nur die Beobachtungen, welche ich bei der rauchenden Salpetersäure gemacht habe, erwähnen. Ich liess eine Quantität von

10 bis 20 Pfund rauchender Salpetersäure durch meinen Gehülfen, Herrn Landmann, bei einer Temperatur des Laboratoriums von — 10° in einer Retorte, welche in einem Sandbade stand, sehr gelinde erwärmen; an die Retorte war ein sehr langes Rohr luftdicht angepasst, welches rund herum mit einem Gemenge von Chlorcalcium und Schnee umgeben und mit einer Vorlage und einem Entbindungsrohr in Verbindung gebracht wurde. Aus dem Entbindungsrohr entwickelte sich bei dem Erwärmen der rauchenden Salpetersäure kein gasförmiger Körper; in der Vorlage hatte sich eine Flüssigkeit angesammelt, welche aus zwei Schichten bestand; umgeschüttelt trennte sich die Flüssigkeit wieder in diese beiden Schichten, ungefähr so, als wenn man Oel und Wasser miteinander schüttelt. Die leichtere Flüssigkeit, welche von der schwereren getrennt wurde, kocht bei 28°, und behält diesen Kochpunkt von dem Augenblick an, wenn sie bis zum Kochen erhitzt war, bis die letzte Quantität verflüchtigt ist; ihr spezifisches Gewicht ist 1,455, sie zersetzte sich, mit Wasser in Berührung gebracht, in Salpetersäure und Stickstoffoxyd; kurz sie zeigte alle Eigenschaften der von Dulong entdeckten Verbindung von salpetrichter Säure mit Salpetersäure. Wenn dagegen die schwere Flüssigkeit erwärmt wurde, so stieg der Kochpunkt derselben von 28° immer höher und höher, je nachdem von der Flüssigkeit grössere Quantitäten überdestillirten, bis über 126°. Setzt man die Destillation fort, so wird die schwere Flüssigkeit, welche, wie die gewöhnliche rauchende Salpetersäure, intensiv roth gefärbt ist, farbenlos, wenn ungefähr die Hälfte übergegangen ist; von der übergegangenen Flüssigkeit besteht die eine Hälfte aus der leichteren, die andere aus der schwereren Flüssigkeit. Die schwere Flüssigkeit hat ein spezifisches Gewicht von 1,536. Ebenso verhält sich die gewöhnliche rauchende Salpetersäure.

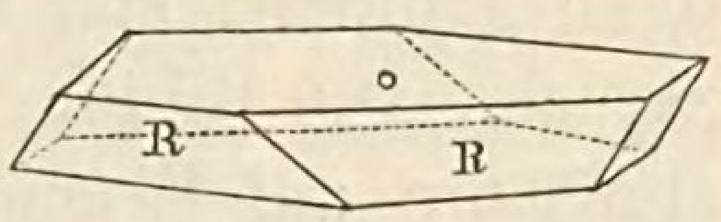
Aus diesen Versuchen folgt: dass die rauchende Salpetersäure eine Auflösung der salpetrichten Salpetersäure in Salpetersäure ist, welche davon aber nur eine gewisse Menge, ungefähr die Hälfte ihres Gewichts aufzulösen vermag, so dass man, wenn man die gewöhnliche rauchende Salpetersäure destillirt, eine schwere Flüssigkeit, eine gesättigte Auflösung nämlich von salpetrichter Säure in Salpetersäure, und eine leichtere Flüssigkeit, salpetrichte Salpetersäure nämlich, erhält.

18.

Ueber künstliche Krystalle von Eisenoxyd.

Pogg. Ann. 15, 1829, S. 630—632; ausserdem veröffentlicht in Edinb. J. of Sc. 2, 1830, S. 302; Quart. J. of Sc. 1, 1830, S. 204—205; ein kurzer Auszug B. J. 1831, S. 121.

Herr Fikentscher machte mich auf die Krystalle, welche in einem Töpferofen in der Oranienburger Fabrik sich bilden, aufmerksam; der Besitzer dieser Fabrik, Herr Kommerzienrath Hempel, schickte mir sogleich auf meine Bitte recht schöne Exemplare.



Gewöhnlich kommt das Rhomboëder nur mit der Endfläche o vor, welche bei diesen Krystallen, wie bei den natürlichen, sehr gross ist. Glanz, Härte, Strich und alle andere Eigenschaften sind bei diesen ganz so wie bei den natürlichen; ganz kleine Krystalle, welche dünne Blättchen bilden, sind durchsichtig mit rother Farbe, wie Eisenglimmer. Die Flächen waren sehr glänzend und gut messbar; die Winkel waren dieselben wie beim natürlichen Eisenglanz.

Diese künstlichen Krystalle gleichen den vulkanischen auch in den unbedeutendsten Eigenschaften, so dass man auf eine ähnliche Bildung dieser und der vulkanischen Krystalle zu schliessen berechtigt ist, wodurch auf eine genügende Weise erklärt wird, wie das Eisenoxyd, welches nicht flüchtig ist, sich an Stellen in Vulkanen angelegt haben kann, wohin es nur in Dampfform gelangen konnte (Gay-Lussac, sur les Volcans; Annales de chimie et de physique, Tom. XXII, p. 415). Die künstlichen Krystalle haben sich nämlich in einem Töpferofen gebildet, in welchem die Geschirre, nachdem sie erhitzt worden sind, durch Kochsalz, welches man hineinwirft, glasirt werden. Der Töpferthon besteht hauptsächlich aus Kieselerde, Thonerde, etwas Eisenoxyd und anderen Bestandtheilen, welche für die Zersetzung, welche ich gleich anführen werde, von keiner weiteren Bedeutung sind. Das Kochsalz, welches schon etwas jenseits der Rothglühhitze sich verflüchtigt, wird gasförmig, wenn man es in den heissen Ofen wirft, und kommt so mit der Oberfläche der Geschirre in Berührung; es würde aber keine weitere Zersetzung hervorbringen, wenn nicht zugleich Wasserdämpfe im Ofen gegenwärtig wären; diese werden zersetzt, Chlorwasserstoffsäure bildet sich und entweicht, und das gebildete Natron verbindet sich mit der Kieselerde der Geschirre und bildet damit einen glasartigen Ueberzug. Was das Eisenoxyd anbetrifft, so wäre es möglich, dass Kieselerde, Kochsalz und Eisenoxyd sich so zersetzen, dass Natron gebildet wird, und Chloreisen sich verflüchtigt. Ein Gemenge dieser Substanzen wurde eine Stunde lang geglüht; das zugesetzte Eisenoxyd war vorher gewogen

worden; es wurde nachher durch Säure ausgezogen und bestimmt; es hatte nichts an Gewicht verloren. Ebenso wenig findet eine Zersetzung statt, wenn man in einem Rohr ein Gemenge von Kochsalz, Eisenoxyd und Kieselerde glüht und darüber Wasserdämpfe streichen lässt; es bildet sich dabei viel Chlorwasserstoffsäure, aber kaum eine Spur von Chloreisen, und in der geschmolzenen Masse im Rohr bleibt das Eisenoxyd krystallinisch zurück. Wenn aber Chlorwasserstoffsäure über erhitztes Eisenoxyd geleitet wird, so bildet sich Chloreisen, welches sich sublimirt, und Wasser; wird das Chloreisen mit mehr Wasser in Berührung gebracht, so entwickelt sich zuerst Chlorwasserstoffsäure, dann sublimirt sich Chloreisen, und Eisenoxyd bleibt schön krystallisirt zurück. Die Bildung des Chloreisens durch Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Eisenoxyd bei einer erhöhten Temperatur scheint also von der geringeren oder grösseren Menge Wassers, welche der Chlorwasserstoffsäure beigemengt ist, abhängig zu sein.

Die Bildung des krystallisirten Eisenoxyds in noch thätigen Vulkanen oder in Gegenden, die durch Vulkane einst entstanden oder verändert worden sind, und in denen man eine Sublimation des Eisenoxyds annehmen müsste, beruht also darauf, dass Kochsalz und Wasserdämpfe zugleich, das Meerwasser z. B., auf Kieselerde oder auf Kieselverbindungen einwirken und Chlorwasserstoffsäure bilden, und dass diese Chlorwasserstoffsäure entweder rein oder nur mit sehr wenig Wasser gemischt mit Eisenoxyd oder eisenhaltigen Verbindungen in Berührung kommt; dadurch entsteht Chloreisen, welches nachher wiederum durch Wasserdämpfe zersetzt wird, und wenn die Zersetzung sehr langsam geschieht, das Eisenoxyd in grossen Krystallen zurücklässt.

Verbrennt man Eisen bei hinreichendem Zutritt der Luft vor dem Gebläse in Sauerstoffgas oder überhaupt so, dass eine hohe Temperatur bei der Verbrennung entsteht, so bildet sich Magneteisenstein, eine Verbindung von Eisenoxyd und Eisenoxydul. Ich besitze schöne und grosse Oktaëder, welche durch Verbrennen des Eisens in Flammenofen gebildet worden sind. Zersetzt man das Chloreisen, wie ich vorher angeführt habe, oder schwefelsaures und salpetersaures Eisen, oder lässt von dem Pyrophor von metallischem Eisen, welchen man durch Reduktion des Eisens durch Wasserstoff- oder Kohlenoxydgas erhält, an der Luft verbrennen, so erhält man Eisenoxyd, welches wahrscheinlich, bis zur Weissglühhitze erhitzt, schmelzen wird und, indem es etwas Sauerstoff abgiebt, in Magneteisenstein sich umändern wird. Das Eisenoxyd hat eine grosse Neigung zum Krystallisiren, denn aus salpetersaurem, schwefelsaurem Eisenoxyde oder aus wasserhaltigem Chloreisen durch Glühen dargestellt, ist es ganz krystallinisch.

19.

Ueber das wasserfreie und wasserhaltige Chlornatrium, Jodnatrium und Bromnatrium.

(Siehe Tafel VIII.)

Pogg. Ann. 17, 1829, S. 385—387; ein kurzer Auszug hierüber B. J. 1831, S. 136.

Bromnatrium und Jodnatrium krystallisiren aus ihren Auflösungen bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft mit Krystallisationswasser, Kochsalz erst bei einer Temperatur von mehreren Graden (— 8°, — 10°) unter dem Gefrierpunkte. In wasserfreien Krystallen erhält man Bromnatrium aus einer Auflösung von etwas über 30° und Jodnatrium aus einer Auflösung von 40° bis 50°. Die wasserfreien Krystalle dieser drei Natriumverbindungen sind sich vollkommen gleich, Würfel nämlich, an denen zuweilen, obgleich selten, die an den Krystallen des Kochsalzes schon bekannten sekundären Flächen vorkommen.

Unter den drei wasserhaltigen Verbindungen krystallisirt das Kochsalz am schönsten, doch ist eine genaue Bestimmung der Winkel der Krystalle sehr schwer, weil sie, etwas über — 10° erwärmt, verwittern, und über 0° erwärmt, ihr Krystallwasser abgeben, welches, da es flüssig wird, einen Theil des Chlornatriums auflöst. Die Krystalle des wasserhaltigen Bromnatriums verändern sich bei der gewöhnlichen Temperatur nicht und lassen sich sehr gut bestimmen; das wasserhaltige Jodnatrium dagegen zerfliesst und ist schwer zu messen, doch habe ich die Winkel bei den drei Verbindungen mit dem Reflexionsgoniometer bestimmen können; alle drei sind isomorph, und die Winkel sind sehr wenig oder gar nicht bei den verschiedenen Krystallen abweichend. So ist auch die Anzahl der Flächen und die Art der Ausbildung bei den drei Verbindungen vollkommen dieselbe. Gewöhnlich erscheinen die Krystalle als platte Tafeln, deren grosse Fläche P ist. Fig. 2 enthält die Flächen, welche ich beobachtet habe.

Die primitive Form ist ein schiefes rhomboidales Prisma PM (Fig. 1), dessen Höhe durch die Flächen b oder e bestimmt wird.

Die Fläche g neigt sich gleich gegen die beiden angrenzenden Flächen M, und bildet mit P einen rechten Winkel.

Die Fläche *b* bildet mit P und *M* parallele Kanten.

Die Fläche e bildet mit P und g parallele Kanten und mit b eine Kante, welche der Fläche, die durch die Ecken E des Prismas gelegt werden kann, parallel ist.

Zuweilen kommen zusammengesetzte Krystalle vor, welche aus zwei Krystallen bestehen, die so zusammen verbunden sind, dass die

Ecken A des einen und die Ecken $\underline{A}$ des anderen aneinander liegen, und ebenso also die Ecken U des einen und die Ecken $\underline{U}$ des anderen (Fig. 5).

Nach einem Mittel aus mehreren Messungen beträgt:

M : $\underline{M}$	118°	32′
M : P	109	48
Kante H : P	113	12½
Ebene Winkel o	114	12
b : P	119	48
Kante a : P	124	18
Kante a : Kante H	57	30½
b : b	123	45½
e : P	149	47½

Nach diesen Messungen verhält sich die Linie Ux zur Linie $\underline{EE}$ wie 1 : 1,682, und zur Linie Ax wie 1 : 0,4288, und zur Linie x$\underline{U}$ wie 1 : 0,6370 (Fig. 1).

Da die Krystalle zwischen den Lamellen Mutterlaugen eingeschlossen enthalten, so ist die genaue Bestimmung des Wassergehalts sehr schwer; ich habe ihn durch den Gewichtsverlust, welchen die Krystalle beim Erhitzen erleiden, bestimmt, jedesmal aber nachher den Rückstand noch geschmolzen; beim Schmelzen verliert man ein wenig, weil alle drei Verbindungen schon bei der Rothglühhitze anfangen, sich zu verflüchtigen.

Beim Bromnatrium gab ein Versuch 27,99 Wasser, ein zweiter, welcher mit zerriebenen und zwischen Löschpapier getrockneten Krystallen angestellt wurde, gab 26,37 pCt., beim Jodnatrium ein Versuch 19,40 pCt., beim Chlornatrium ein Versuch 40,44 pCt., ein zweiter 40,11; beide Versuche wurden mit Krystallen, welche schöne spiegelnde Flächen zeigten, angestellt. Nach diesen Versuchen, bei welchen man den Wassergehalt etwas zu gross erhält, sind in den Krystallen 4 Proportionen Wasser enthalten; danach besteht in 100 Theilen das wasserhaltige Kochsalz aus:

61,98 Chlornatrium
38,02 Wasser.

Das wasserhaltige Bromnatrium aus:

73,63 Bromnatrium
26,37 Wasser.

Das wasserhaltige Jodnatrium aus:

79,77 Jodnatrium
20,23 Wasser.

Das wasserhaltige Kochsalz ist schon von Fuchs*) in seiner interessanten Abhandlung über die Löslichkeit des Kochsalzes in Wasser beschrieben worden; an den Krystallen hatte er nur den ebenen Winkel o gemessen.

Dass das Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium in Würfeln krystallisiren, ist bekannt; andere Verbindungen des Chlors, Broms und Jods habe ich in Bezug auf die Gleichheit ihrer Krystallform noch nicht untersucht, das chlorsaure und bromsaure Natron ausgenommen, welche beide wasserfrei sind und in Tetraëdern krystallisiren, an welchen die zum Oktaëder noch gehörende Fläche, die Flächen des Würfels und des Granatdodekaëders vorkommen. Das Tetraëder ist bei künstlichen Krystallen selten; ich habe es ausser bei diesen beiden Salzen nur bei der Verbindung des Schwefelantimons und Schwefelnatriums beobachtet.

20.

Ueber die Zusammensetzung
der problematischen jodichten Säure.

Pogg. Ann. 17, 1829, S. 481—482; ausserdem veröffentlicht in Ann. Chim. 44, 1830, S. 222; ein kurzer Auszug hierüber B. J. 1831, S. 136.

Wie man diese problematische Säure mit Natron verbunden erhält und welche Eigenschaften die Krystalle dieser Verbindung besitzen, habe ich schon früher angeführt;**) ich kann zu den angeführten Versuchen keine neuen hinzufügen, durch welche man entscheidend beweisen kann, ob diese Krystalle jodichtsaures Natron sind oder eine Verbindung von Jodnatrium mit jodsaurem Natron. Am leichtesten kann man die Verbindung mit absolutem Alkohol untersuchen; sie wird dadurch in jodsaures Natron, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist, und in Jodnatrium, welches sich darin auflöst, zerlegt. Ich erhielt nach einer Untersuchung, bei welcher das jodsaure Natron und Jodnatrium bestimmt, und das Wasser aus dem Verluste beobachtet wurde, von 100 Theilen der Verbindung 37,1 jodsaures Natron,
29,2 Jodnatrium,
33,7 Wasser.

Hätte die Verbindung gleiche Proportionen jodsaures Natron und Jodnatrium gegeben, und hätte der Sauerstoff des Wassers zum Sauer-

*) Kastners Archiv, Bd. VII, S. 407.

**) Annalen der Physik Bd. 87, S. 162; Bd. 93, St. 3; 1829, St. 11.

stoff des Natrons in Jodnatrium wie 20 : 1 sich verhalten, so würde ich von 100 Theilen erhalten haben:

37,48 jodsaures Natron,
28,37 Jodnatrium,
34,15 Wasser.

Vertheilt man den Sauerstoff dieser Verbindung ($\mathrm{Na}\bar{J} + \dot{\mathrm{Na}}\ddot{\bar{J}} + 20\dot{\bar{H}}$) so, dass alles Natrium als Natron darin enthalten ist, und dass das Jod mit dem übrigen Sauerstoff eine niedrigere Oxydationsstufe bildet, so entsteht daraus jodichtsaures Natron ($\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\bar{J}} + 10\dot{\bar{H}}$), in welchem der Sauerstoff der Basis sich zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 2 verhält, in 100 Theilen besteht dieses folglich aus:

53,98 jodichter Säure,
11,87 Natron,
34,15 Wasser

und die jodichte Säure aus:

88,75 Jod,
11,25 Sauerstoff.

Mitscherlich sagt hierüber in einem Brief an Berzelius vom 27. September 1827:

Mich bringt die jodichte Säure ganz zur Verzweiflung, weil ich nämlich nicht mit Bestimmtheit beweisen kann, dass das Natronsalz die einzige Verbindung, die ich bis jetzt habe darstellen können, nicht eine Verbindung von jodsaurem Natron mit Jodnatrium sei; durch Alkohol und durch kochendes Wasser wird das jodichtsaure Natron in Jodnatrium und jodsaures Natron zerlegt; wenn man aber jodsaures Natron mit Jodnatriumauflösung übergiesst, so bildet bei einer niedrigen Temperatur sich diese Verbindung wieder.

21.

Ueber die Destillation der Salpetersäure.

Pogg. Ann. 18, 1830, S. 152—159; ausserdem veröffentlicht in J. prakt. Chem. 8, 1830, S. 314—320; J. Roy. Inst. 1, 1831, S. 402—404; ein Auszug B. J. 1832, S. 60—72 u. S. 162—163.

Bei der Zersetzung des Salpeters durch Schwefelsäure, um Salpetersäure daraus zu gewinnen, treten durch die verschiedenen Verbindungen, welche die Schwefelsäure mit dem Kali eingehen kann, Umstände ein, welchen man bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt hat. Schwefelsäure und Kali vereinigen sich in drei verschiedenen Verhältnissen, für die Zerlegung des Salpeters ist jedoch nur das neutrale und das zweite saure Salz von Interesse. Die Eigenschaften der neutralen Verbindung

sind bekannt. Das saure Salz enthält doppelt so viel Säure, als das neutrale, und so viel Wasser, dass sich der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 6 verhält; dieses Wasser verliert das Salz weder bei seinem Schmelzpunkt (200 °) noch überhaupt eher, als bis es sich zersetzt, eine Erscheinung, welche das schwefelsaure Eisenoxydul und viele andere Salze gleichfalls zeigen, die die letzte Proportion Wasser erst bei 200 ° bis 300 ° verlieren; man könnte daher das saure schwefelsaure Kali besser als eine Verbindung von Schwefelsäurehydrat und neutralem schwefelsauren Kali ansehen, wofür ausserdem noch andere Thatsachen sprechen; das saure schwefelsaure Kali besteht also in 100 Theilen aus:

Schwefelsäure . . .	58,80
Kali	34,61
Wasser	6,59

Dass das saure schwefelsaure Kali, welches man bis zur Rothglühhitze erhitzt hat, noch Wasser enthält, folgte schon aus Gay-Lussacs und Geigers Versuchen; man kann dieses überdem sogleich daraus ersehen, dass, wenn man in das schmelzende saure schwefelsaure Salz geschmolzenes Kochsalz hineinwirft, sich Chlorwasserstoffsäure entwickelt.

Gleiche Theile Salpeter und saures schwefelsaures Kali, wozu die Hälfte Wasser hinzugesetzt worden war, wurden so lange in einer Retorte der Destillation unterworfen, bis sich rothe Dämpfe zeigten, welches, als das Gemenge eine Temperatur von 220 ° erreicht hatte, stattfand; das Wasser, welches überdestillirt war, enthielt nur 1½ pCt. von der Salpetersäure des Salpeters, ein Beweis, dass saures schwefelsaures Kali und Salpeter erst bei einer Temperatur von 220 ° aufeinander einzuwirken anfangen. Setzt man das Erhitzen der Retorte fort, so füllt sich die Retorte mit rothen Dämpfen, wasserhaltige Salpetersäure geht über und ein Theil Salpetersäure wird zersetzt, Sauerstoff entwickelt sich und die salpetrichte Salpetersäure (acide nitreux), welche dabei gebildet wird, wird von der in der Vorlage befindlichen wasserhaltigen Salpetersäure aufgelöst. Selbst wenn die Retorte schon roth glüht, entwickeln sich noch rothe Dämpfe, so dass selbst bei dieser Temperatur noch nicht aller Salpeter, welcher durch das saure schwefelsaure Kali zerlegt werden kann, zersetzt ist. Die Zerlegung der Salpetersäure in salpetrichte Salpetersäure und Sauerstoff rührt davon her, dass Salpetersäure vom sauren schwefelsauren Kali nur eine Proportion Wasser enthalten kann, und dass eine Salpetersäure, welche nur eine Proportion Wasser enthält, bei einer erhöhten Temperatur durch blosses Kochen sich schon theilweise zerlegt.

Nimmt man zur Darstellung der Salpetersäure aus dem Salpeter nur so viel Schwefelsäure, als nöthig ist, um mit dem Kali ein neutrales

Salz zu bilden, so ist, wenn Salpeter und Kali aufeinander eingewirkt haben, eine flüssige Masse in der Retorte, welche aus Salpeter, saurem schwefelsauren Kali und Salpetersäure besteht. Bei den ersten Einwirkungen entstehen rothe Dämpfe, die durch Zersetzung organischer Stoffe oder des Kochsalzes, womit der Salpeter verunreinigt war, hervorgebracht worden; diese verschwinden jedoch sehr bald, und die Salpetersäure destillirt farbenlos über; die Temperatur, welche dazu nothwendig ist, übersteigt nicht 150°; ist die Salpetersäure, welche die Hälfte von der im angewandten Salpeter enthaltenen Salpetersäure beträgt, übergegangen, so ist in der Retorte saures schwefelsaures Kali und Salpeter enthalten; diese wirken nun auf die Weise, welche ich vorher angeführt habe, aufeinander; Sauerstoffgas und rothe Dämpfe entwickeln sich, und in der Vorlage sammelt sich eine von salpetrichter Salpetersäure gefärbte Säure. Es ist natürlich, dass, da diese Zersetzung von der Einwirkung des sauren schwefelsauren Kalis auf den Salpeter, welche nur bei einer höheren Temperatur stattfindet, herrührt, es gleichgültig ist, ob man viel oder gar kein Wasser zu dem Gemenge aus Salpeter und Schwefelsäure hinzusetzt; durch einen Zusatz von Wasser erhält man nur die eine Hälfte Salpetersäure, welche zuerst übergeht, verdünnter. Bei einem Versuch, bei welchem nur so viel Schwefelsäure zum Salpeter hinzugesetzt wurde, als hinreichend ist, um neutrales schwefelsaures Kali zu bilden, also 48,41 Theile Schwefelsäure auf 100 Theile Salpeter, betrug, obgleich die Erhitzung der Retorte bis zum Schmelzen fortgesetzt wurde, und viel Wasser in der Vorlage sich fand, um so viel als möglich die gebildete salpetrichte Salpetersäure und das sich dabei entwickelnde Sauerstoffgas wieder zu vereinigen, die erhaltene Salpetersäure nur sechs Siebentel von der, welche in dem Salpeter, welcher vorher geschmolzen worden war, enthalten war.

Nimmt man auf 100 Theile Salpeter 72,6 Theile Schwefelsäure, so entwickeln sich, man mag wenig oder viel Wasser zusetzen, am Ende der Operation gleichfalls viel rothe Dämpfe; man muss eine sehr hohe Temperatur anwenden, um die letzte Menge Salpeter zu zersetzen, und von der Salpetersäure geht gleichfalls ein Theil verloren.

Wendet man dagegen auf 100 Theile Salpeter 96,8 Theile Schwefelsäure an, also so viel, dass saures schwefelsaures Kali gebildet wird, so verliert man keine Salpetersäure. Die Destillation geht sehr leicht und schnell von Statten, so dass man an Zeit und Brennmaterial erspart; will man den Versuch genau machen, so wendet man gereinigten und geschmolzenen Salpeter und konzentrirte destillirte Schwefelsäure an. Die Destillation findet bei 120° bis 125° statt; die Masse schmilzt nicht, sondern wird nur breiartig. Die Salpetersäure, welche man so erhält, hat ein spezifisches Gewicht von 1,522 bei $12\frac{1}{2}$°; wurde diese

wieder der Destillation unterworfen, so zeigte, wenn die Destillation, nachdem ein Theil übergegangen war, unterbrochen wurde, die Säure in der Vorlage ein spezifisches Gewicht von 1,54, und die in der Retorte zurückgebliebene ein spezifisches Gewicht von 1,521. Die Salpetersäure von 1,522 enthält 86,17 pCt. Salpetersäure, die von 1,54 enthält 88,82 pCt.; die Letztere war jedoch etwas gelblich gefärbt. Der Gehalt an Salpetersäure wurde durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt und durch die Bestimmung des gebildeten salpetersauren Baryts ermittelt. Die Säure von 1,522 spezifischem Gewicht kocht bei 86°, sie zersetzt sich sehr leicht, so dass beim Destilliren derselben sich immer rothe Dämpfe bilden; enthielte die konzentrirteste Säure so viel Wasser, dass sich der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 5 verhielt, so würde dieses 14,36 pCt. betragen.

Setzt man zu der Säure von 1,522 Wasser hinzu, so steigt der Kochpunkt der Säure; der Destillation unterworfen, geht eine konzentrirtere Säure zuerst über und die schwächere Säure zuletzt. Dieses findet immer statt, wenn man nicht so viel Wasser zusetzt, dass die Salpetersäure 44 pCt. davon enthält, sie hat alsdann ein spezifisches Gewicht von 1,40 und kocht bei $120\frac{1}{2}$ bis 121°*); setzt man mehr Wasser hinzu, so ist der Kochpunkt unter 120° und tiefer, je nachdem die zugesetzte Wassermenge grösser ist. Der Destillation unterworfen, geht bei einer so verdünnten Säure zuerst eine schwache und dann zuletzt die stärkere über; man sieht daraus, dass die Säure, welche bei 121° kocht, wieder eine bestimmte Verbindung von Salpetersäure mit Wasser ist. Diese Verbindung ist vollkommen farblos und zersetzt sich nicht beim Destilliren. Dasselbe tritt bei der Destillation der Salpetersäure aus dem Salpeter ein; setzt man nämlich, wenn man auf 100 Theile Salpeter 96,8 Theile Schwefelsäure genommen hat, nicht so viel Wasser hinzu, dass die ausgeschiedene Salpetersäure 44 pCt. enthalten kann, so geht zuerst eine konzentrirtere und nachher eine schwächere Säure über, nimmt man mehr Wasser, so findet das Entgegengesetzte statt.

Bei der Darstellung der Salpetersäure aus dem Salpeter ist es daher am besten, eine Säure von ungefähr 1,4 darzustellen und diese für den verschiedenen Gebrauch mit Wasser zu verdünnen und so viel Schwefelsäure zum Salpeter zuzusetzen, dass man saures schwefelsaures Kali erhält; man muss also auf 100 Theile Salpeter 96,8 Theile konzentrirte Schwefelsäure und ungefähr 40,45 Theile Wasser nehmen, der Salpeter enthält gewöhnlich etwas mechanisch eingeschlossenes Wasser,

*) Wenn man diese Säure in gläsernen Gefässen kocht, so stösst sie sehr heftig und kann eine Temperatur von 125° annehmen, ohne Dämpfe zu bilden; legt man aber ein Stückchen Platin hinein, so erhält man den Kochpunkt fortdauernd bei $120\frac{1}{2}$ bis 121°.

und die Schwefelsäure ist gleichfalls selten so konzentrirt, dass sie nur $18\frac{1}{2}$ pCt. enthält, so dass man die nöthige Quantität Wasser nur ungefähr angeben kann. Enthält der Salpeter etwas Kochsalz oder organische Materien, so entwickeln sich beim Anfange der Operation rothe Dämpfe; wenn sie aufgehört haben, wechselt man die Vorlage. Die Salpetersäure, welche man nachher erhält, ist chemisch rein. Das Wasser kann man entweder, und dieses ist vorzuziehen, in der Vorlage vorschlagen, welche man, wenn die rothen Dämpfe aufgehört haben sich zu entwickeln, anwendet, oder auch gleich zur Schwefelsäure hinzusetzen. Geschieht das Letztere, so bildet die Masse in der Retorte eine Flüssigkeit, welche ruhig kocht; die ganze Destillation findet bei einer Temperatur von 130° bis 132° statt. Gegen das Ende der Operation sondert sich das saure schwefelsaure Kali aus. Zeigen sich gegen das Ende rothe Dämpfe, so kann man die Operation als beendigt ansehen; setzt man die Destillation noch bis zum Schmelzen des sauren schwefelsauren Kalis fort, so gewinnt man noch etwas Salpetersäure. Die rothen Dämpfe entstehen wahrscheinlich dadurch, dass an einigen Stellen die Retorte eine hohe Temperatur erhält, wodurch etwas Salpetersäure zersetzt wird; ist das saure schwefelsaure Kali geschmolzen, so ist die Destillation beendigt. Man erhält eine Säure von 1,4 bis 1,395 spezifischen Gewichts.*)

Was die rothe rauchende Säure anbetrifft, welche man erhält, wenn man saures schwefelsaures Kali und Salpeter der Destillation unterwirft, oder wenn man Salpeter mit der Hälfte der soeben angeführten Menge Schwefelsäure destillirt, so habe ich schon früher angeführt, dass sie aus einer wasserhaltigen Salpetersäure besteht, welche salpetrichte Salpetersäure (acide nitreux) aufgelöst enthält; ein Theil konzentrirte Salpetersäure löst ungefähr die Hälfte ihres Gewichts davon auf. Man kann bei einer niedrigen Temperatur die salpetrichte Salpetersäure abdestilliren; unterwirft man diese noch einmal der Destillation, so erhält man sie ganz rein.

*) Herr Herrmann hat mir die grosse Gefälligkeit erzeigt, in seiner Fabrik einige Versuche ausführen zu lassen; 28 Pfund gereinigter Salpeter gab mit $13\frac{9}{16}$ Pfund Schwefelsäure von 1,85 versetzt in 46 Stunden 34 Pfund Salpetersäure von 1,30 bei 25°. Zur Destillation wurden $\frac{7}{8}$ Maass Holzkohlen verwandt. 28 Pfund gereinigter Salpeter dagegen mit $27\frac{1}{8}$ Pfund Schwefelsäure destillirt, gaben $36\frac{7}{8}$ Pfund Salpetersäure von 1,30 bei 21° in 33 Stunden; an Holzkohlen wurden dazu verwandt $\frac{1}{2}$ Maass. In der Vorlage waren 10 Pfund Wasser vorgeschlagen. Thénard erhielt, wenn er auf 100 Theile geschmolzenen Salpeter $66\frac{2}{3}$ Theile Schwefelsäure nahm, 40,8 Theile sehr konzentrirte Salpetersäure, und wenn er zu derselben Menge Salpeter 144 Theile Schwefelsäure hinzusetzte 81,6 Theile fast ebenso konzentrirte Salpetersäure. Dass bei Thénards Angaben oder bei seinen Versuchen irgend ein Irrthum stattgefunden haben muss, sieht man leicht aus den angeführten Angaben.

Was die Zusammensetzung der Salpetersäure und der salpetrichten Säure (acide hyponitreux) anbetrifft, so ist sie, wie wir sie jetzt kennen, von Berzelius durch genaue Versuche, durch die Analyse nämlich des salpetersauren und salpetrichtsauren Bleies, ermittelt, bei welcher Untersuchung er die salpetrichtsauren Salze, die man vorher verkannt hatte, entdeckte. Durch direkte Verbindung des Stickstoffoxyds und Sauerstoffgases erhielt Gay-Lussac ganz dieselben Resultate und bestimmte dabei die Zusammensetzung der salpetrichten Salpetersäure. Dulong zeigte, dass die Versuche von Berzelius und Gay-Lussac übereinstimmten, und dass man bei der Destillation des salpetersauren Bleies salpetrichtsaure Salpetersäure (acide nitreux) erhalte. Ueber die Verbindungen des Wassers mit der Salpetersäure hat schon Dalton die richtigen Bestimmungen gemacht. Von einigen Gelehrten wird die salpetrichte Salpetersäure nicht als eine eigene Oxydationsstufe, sondern auf Analogien gestützt, als eine Verbindung zweier Oxydationsstufen angesehen. Die salpetrichte Säure verbindet sich nämlich auch mit der Schwefelsäure, und Verbindungen anderer Säuren untereinander sind gleichfalls nicht selten; so verbinden sich, wie Gay-Lussac gefunden hat, Chromsäure und Schwefelsäure zu schönen oktaëdrischen Krystallen. Von anderen Gelehrten wird dagegen die salpetrichte Salpetersäure als eine eigene Oxydationsstufe angesehen, besonders in Frankreich, und mit dem Namen acide nitreux, die salpetrichte Säure dagegen mit dem Namen acide hyponitreux bezeichnet. Ob die rauchende Säure salpetrichte Säure oder salpetrichtsaure Salpetersäure enthalte, kann man durch Versuche nicht beweisen; das Letztere ist am wahrscheinlichsten und am einfachsten.

Die konzentrirte farblose Salpetersäure von 1,522 hat einige ausgezeichnete Eigenschaften; man kann Eisen, Zinn und andere Metalle hineinlegen, damit erwärmen, ja kochen, ohne dass eine Oxydation derselben stattfindet, ihre Oberfläche bleibt vollkommen metallisch, Zink dagegen wird sogleich heftig angegriffen. Dass salpetersaure Baryterde durch Salpetersäure aus ihrer Auflösung mit Wasser gefällt wird, ist ebenso bekannt, als dass kohlensaure Baryterde nicht von Salpetersäure angegriffen wird, weil salpetersaure Baryterde sich nicht in Salpetersäure auflöst. Die konzentrirte Salpetersäure von 1,522 fällt gleichfalls sehr leicht lösliche salpetersaure Salze, z.B. salpetersaures Kupfer oder salpetersaure Kalkerde, aus ihrer Auflösung als ein krystallinisches Pulver.*)

*) Die Versuche über die Gewinnung der Salpetersäure sind für die Herausgabe eines kurzen Handbuchs der Chemie angestellt; ich werde in einem der folgenden Hefte ähnliche Resultate über die Darstellung der Chlorwasserstoffsäure anführen. Ich bin bei diesen Versuchen wie bei den folgenden, für die viele Destillationen gemacht wurden, durch meinen Gehülfen Herrn Wolff sehr unterstützt worden.

Hierüber äussert sich Berzelius in einem längeren Auszug wie folgt:

Dalton gab an, dass wenn Salpetersäure mit so viel Wasser verdünnt werde, dass sie ein spezifisches Gewicht von 1,42 bekommt, ihr Kochpunkt + 120° werde, und dass er niedriger falle, wenn man die Säure entweder darüber oder nicht ganz so weit verdünne. Mitscherlich findet dagegen, dass die Säure bei 1,40 spezifischem Gewicht den höchsten Kochpunkt hat, der dann zwischen 120,5 und 121 fällt.

22.

Ueber die Krystallformen

und die Zusammensetzung der schwefelsauren, selensauren und chromsauren Salze. (Zweite Abhandlung.)

(Siehe Tafel IX, Fig. 1 bis 8.)

Pogg. Ann. 18, 1830, S. 168—174; ein kurzer Auszug hierüber B. J. 1832, S. 163—165.

Das schwefelsaure Kali.
Das selensaure Kali.
Das chromsaure Kali.
Das schwefelsaure Ammoniak.

Das schwefelsaure, selensaure und chromsaure Kali sind wasserfreie neutrale Salze, in denen sich der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 3 verhält. Das schwefelsaure Ammoniak enthält Wasser, der Sauerstoff des Wassers verhält sich zum Sauerstoff der Säure wie 2 : 3.

Die Zusammensetzung des schwefelsauren Kalis und schwefelsauren Ammoniaks ist schon lange bekannt; die beiden anderen Salze habe ich analysirt. Das selensaure Kali erhält man am leichtesten, wenn man selenichte Säure mit Salpeter schmilzt; da das selensaure Kali fast ebenso löslich in kaltem als in warmem Wasser ist, so kann man es leicht durch Krystallisation vom überschüssig zugesetzten Salpeter trennen. Das chromsaure Kali erhält man durch Sättigung des sauren chromsauren Kalis mit kohlensaurem Kali; das käufliche neutrale chromsaure Kali enthält sehr häufig schwefelsaures Kali, mit dem es, wie dieses bei allen isomorphen Substanzen der Fall ist, zusammen krystallisirt.*) Das saure chromsaure Kali ist wasserfrei, das saure schwefel-

*) Abhandlung der Akademie der Wissenschaften für das Jahr 1818—1819, S. 435. Ich werde in einer folgenden Abhandlung, welche die Salze enthalten soll, die in der beim Eisenvitriol gewöhnlichen Form krystallisiren, mehrere Beispiele von einem solchen Zusammenkrystallisiren anführen, von denen ich nur ein Beispiel

saure Kali dagegen enthält eine Proportion Krystallisationswasser, beide Salze haben daher eine verschiedene Form und lassen sich durch Krystallisation voneinander trennen.

Fig. 5, 6 und 7 zeigen deutlich alle Flächen, welche bei diesen Salzen vorkommen; nach h und g lassen sie sich leicht spalten. Die Symmetrie der Flächen führt auf ein Rhombenoktaëder als primitive Form, und da die Flächen O am häufigsten und am ausgezeichnetsten vorkommen, so geht man bei der Bestimmung der übrigen Flächen am bequemsten von diesen aus.

Es neigen sich nach einem Mittel aus mehreren Messungen*)

beim schwefelsauren Kali	$2\,m : 2\,\underline{m}$	unter	112° 22′
	$a : \underline{a}$	„	120° 24′,
beim selensauren Kali	$2\,m : 2\,\underline{m}$	„	111° 48½′
	$a : \underline{a}$	„	120° 25′,
beim chromsauren Kali	$2\,m : 2\,\underline{m}$	„	111° 10′
	$a : \underline{a}$	„	120° 41′,
beim schwefels. Ammoniak	$2\,m : 2\,\underline{m}$	„	111° 15′
	$a : \underline{a}$	„	121° 8′.

Die Fläche P ist gleich gegen die anliegenden Flächen O geneigt.

Dasselbe findet mit den Flächen h und g statt; sie bilden miteinander und P einen rechten Winkel.

Die Fläche M ist gegen die anliegenden Flächen O gleich geneigt und bildet damit einander parallele Kanten.

Die Fläche 2 m bildet mit h, M und g parallele Kanten; die Kante, welche sie mit a bildet, ist der, welche sie mit dem gegenüberliegenden O bildet, parallel, folglich ist $\tang \frac{1}{2}(M : \underline{M}) : \tang \frac{1}{2}(2\,m : 2\,\underline{m}) = 1 : 2$.

Die Fläche 3 a bildet mit a und h parallele Kanten; nach der Messung verhält sich $\tang \frac{1}{2}(a : \underline{a}) : \tang \frac{1}{2}(3a : 3\underline{a}) = 3 : 1$.

erwähnen will. In eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd legt man einen Krystall von Eisenvitriol, dieser Krystall vergrössert sich, indem sich das isomorphe Salz von schwefelsaurem Kupferoxyd und Zinkoxyd daran ansetzt; legt man den vergrösserten Krystall wieder in eine Auflösung von Eisenvitriol, so vergrössert er sich wieder in dieser; man kann dieses solange wiederholen, wie man will. Der Krystall, welchen man so erhält, besteht aus einer grossen Anzahl übereinander liegender Schichten, welche abwechselnd aus grünlich gefärbtem Eisenvitriol und aus der dunkelblauen Verbindung von schwefelsaurem Kupferoxyd und Zinkoxyd bestehen; die Spaltbarkeit der Krystalle findet durch die verschiedenen Schichten hindurch statt, ganz so wie bei den Krystallen des Eisenvitriols.

*) Ueber die Ursache der kleinen Abweichung, welche isomorphe Substanzen zuweilen in den Winkeln zeigen, s. K. Vet. Akad. Handl. 1821, St. 1, und Annales de Physique et de Chimie, T. XIX, S. 380; s. auch Abhandlung 2 dieses Werkes.

Die Fläche e 2 bildet mit P und g parallele Kanten, und die Kante, welche sie mit O bildet, ist der, welche sie mit dem gegenüberliegenden M bildet, parallel, folglich ist tang $\frac{1}{2}$ (E : $\underline{E}$) : tang $\frac{1}{2}$ (e 2 : $\underline{e}$ 2) = 2 : 1.

Die Fläche o 2 bildet mit g und O parallele Kanten, und da durch eine Messung sich ergab, dass die Kante, welche die Flächen o miteinander bilden, ebenso wie e 2 gegen g geneigt ist, so bilden die Flächen o in der Richtung von G $\underline{G}$ ein stumpferes Oktaëder als die Fläche O n, und zwar hat dieses nur die Hälfte der Länge des primitiven.

Beim selensauren und schwefelsauren Kali kommen gewöhnlich die angeführten Flächen vor; die Fläche e 2 ausgenommen, welche ich nur beim chromsauren Kali beobachtet habe. Beim chromsauren Kali und beim schwefelsauren Ammoniak habe ich dagegen die Flächen O 2 bis jetzt noch nicht beobachtet.

Die Krystalle bilden entweder Prismata, deren Seitenflächen durch die Flächen M gebildet werden, oder erscheinen als sechsflächige Pyramiden, an welchen M und O die Endflächen bilden.

Für das schwefelsaure Kali will ich die aus den angeführten Messungen und Verhältnissen berechneten Neigungen der Flächen gegeneinander anführen.

M : $\underline{M}$ =	73°	$28\frac{2}{3}'$
$\underline{M}$: $\underline{M}'$ =	106	$31\frac{1}{3}$
M : g =	143	$15\frac{2}{3}$
M : h =	126	$44\frac{1}{3}$
2 m : h =	146	11
2 m : g =	123	49
a : P =	150	12
a : h =	119	48
3 a : 3$\underline{a}$ =	60	24
3 a : 3a′ =	119	36
3 a : h =	149	48
3 a : P =	120	12
3 a : a =	150	
P : 2m =	90	
P : M =	90	
P : h =	90	
P : g =	90	
$\underline{O}$: O′ =	92	29
O : M =	133	$45\frac{1}{2}$
O : P =	136	$14\frac{1}{2}$
$\underline{E}$: E =	105	

$\underline{O}' : \underline{O} = 131° \; 8'$
$O : \underline{O} = 112 \; 41$
$O : a = 146 \; 20\frac{1}{2}$
$e2 : e2 = 66 \; 10\frac{1}{2}$
$e2 : P = 123 \; 5\frac{1}{4}$
$e2 : g = 156 \; 51\frac{3}{4}$
$\underline{o}2 : \underline{o}'2 = 145 \; 16\frac{2}{3}$
$o2 : \underline{o}2 = 173 \; 48$
$\underline{o}2 : g = 162 \; 38\frac{1}{3}$

Aus den angeführten Messungen und Bestimmungen ergiebt sich, dass die Linien, welche von P zu $\underline{P}$, von H zu $\underline{H}$ und von G zu $\underline{G}$ gezogen werden (Fig. 1), sich zueinander verhalten

beim schwefelsauren Kali	wie	1 : 1,746 : 1,3033
beim selensauren Kali	„	1 : 1,747 : 1,2746
beim chromsauren Kali	„	1 : 1,756 : 1,2973
beim schwefels. Ammoniak	„	1 : 1,772 : 1,2953.

Die Krystalle des selensauren, schwefelsauren und chromsauren Kalis bilden häufig zusammengesetzte Krystalle, indem die einzelnen Krystalle mit den Flächen a und $\underline{a}$ nebeneinander liegen (Fig. 8), die Zusammensetzung geschieht nach dem bekannten Gesetz; diese Krystalle bieten fast alle Fälle dar, welche man beim Arragonit und anderen Krystallen dieses Systems beobachtet hat. Da sie also nichts Besonderes zeigen und sich zur Entwickelung der Art der Zusammensetzung nicht so gut eignen, als der Arragonit, so ist es besser, die Erscheinungen, welche diese Krystalle zeigen, mit denen des Arragonits, welche sehr gut bestimmt*) sind, späterhin zusammenzustellen. Uebrigens kann man sowohl durch Messung der zusammengesetzten Krystalle, als insbesondere durch ihr Verhalten gegen das polarisirte Licht leicht finden, wie die Zusammensetzung stattgefunden hat.

Dass selensaures, schwefelsaures und chromsaures Kali isomorph sind, rührt, wie bei den isomorphen Substanzen im Allgemeinen, davon her, dass sie von den einfachen Substanzen, woraus sie bestehen, eine gleiche Anzahl Proportionen oder Atome enthalten. Dass das schwefelsaure Ammoniak gleichfalls hierher gehört, folgt nicht allein aus der Krystallform, welche ich soeben angeführt habe — man könnte die Uebereinstimmung mit dem schwefelsauren Kali als etwas Zufälliges ansehen — sondern vorzüglich daraus, dass das schwefelsaure Ammoniak mit verschiedenen anderen schwefelsauren Salzen Doppelsalze bildet, welche

*) Von Haidinger in Brewster Journ., Bd. VI, S. 278.

mit denen, die das Kali mit denselben Salzen bildet, isomorph sind und so zusammengesetzt, dass das Ammoniak mit zwei Proportionen Wasser das Kali vertritt.*) Auch gehen noch andere Säuren mit Ammoniak und Kali isomorphe Verbindungen ein. Dass das Ammoniak, mit zwei Proportionen Wasser verbunden, mit Kali isomorph ist, oder, was dasselbe ist, dass die Form, in welcher Kali krystallisirt, auch dadurch hervorgebracht werden kann, dass sich ein Krystall Ammoniak mit zwei Krystallen Wasser zusammenlegt, bietet eine Thatsache dar, welche einen neuen Weg für Untersuchungen eröffnet, welcher weiter führt, als die Resultate, welche man aus der Isomorphie der Körper, bei denen die Anzahl der Atome gleich ist, ziehen kann. Solche Beispiele von isomorphen Körpern giebt es sehr viele, so sind das saure schwefelsaure und das saure selensaure Kali z. B. isomorph mit dem Schwefel; das salpetersaure Natron ist mit den kohlensauren Salzen, worin Kalkerde, Magnesia, Manganoxydul, Eisenoxydul und Zinkoxyd die Basis bilden, der Salpeter dagegen mit den kohlensauren Salzen, worin Baryterde, Strontianerde, Bleioxyd oder Kalkerde (Arragonit) die Basis ist, woraus folgen würde, dass sich salpetersaures Natron zum Salpeter wie Kalkspath zum Arragonit verhalte; dass also auch Kali und Natron isomorphe Verbindungen geben können, wovon jedoch, wenn man die Fälle, wenn die Formen ihrer Salze zum regulären System gehören, ausnimmt, sowohl bei natürlichen als bei künstlichen Verbindungen noch kein Beispiel vorgekommen ist. Die grosse Anzahl der Verbindungen, deren Krystallform, obgleich sie auf die verschiedenste Weise zusammengesetzt sind, zum regulären System gehören, kann man gleichfalls als Beispiele zu dieser Klasse von isomorphen Verbindungen rechnen. Diese Klasse verdient ein grosses Interesse, weil sie uns der Lösung eines wichtigen Problems um etwas näher führt, wie nämlich aus der Form zweier Körper die Form der daraus entstandenen Verbindung abzuleiten und zu berechnen ist.

*) Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1818 u. 1819, S. 436; s. auch Abhandlung 1 dieses Werkes.

23.

Ueber die Krystallformen

und die Zusammensetzung der schwefelsauren, selensauren und chromsauren Salze sowie über Vorgänge bei der Herstellung von Salpeter- und Salzsäure. (Dritte Abhandlung.)

(Nach einem im Nachlass gefundenen Manuskript wortgetreu wiedergegeben.)

Die nachfolgende Abhandlung enthält im Anfang Manches aus der vorstehenden Veröffentlichung, was fortgelassen wurde, und bildet eine Fortsetzung derselben und zugleich auch der Untersuchungen über Destillation der Salpetersäure. (Siehe Abhandlung 21 dieses Werkes.)

Das chromsaure und selensaure Ammoniak.

Durch Sättigung von Ammoniak mit Selensäure erhält man das selensaure Salz; das chromsaure stellt man am bequemsten dar, wenn man Fluorkieselkalium mit saurem chromsauren Kali zersetzt und das saure Ammoniaksalz mit Ammoniak neutralisirt; beide Verbindungen krystallisiren leicht und in schönen Krystallen. In der selensauren Verbindung wurde durch Fällung mit salzsaurer Baryterde die Selensäure bestimmt. Der Sauerstoff der Säure verhält sich zum Sauerstoff des Wassers wie 3 : 1. Ebenso ist auch das Verhältniss im chromsauren Salze, dessen Zusammensetzung man am leichtesten durch Erhitzen bestimmt; erwärmt man es nämlich, so zerlegt es sich unter Feuererscheinung, indem Chromoxyd zurückbleibt und ein Theil des Ammoniaks durch den Sauerstoff der Chromsäure zersetzt wird. Im schwefelsauren Ammoniak ist das Verhältniss des Sauerstoffs der Säure zum Sauerstoff des Wassers wie 3 : 2; diese Salze enthalten also eine Proportion Wasser weniger, ihre Krystallform ist daher auch von der des schwefelsauren Ammoniaks verschieden.

Nach der Symmetrie der Flächen muss man bei diesen Krystallen ein schiefes rhomboidales Prisma als primitive Form annehmen, welches durch die Flächen MMP gebildet wird.

Auch diese Salze, besonders das selensaure, bilden zusammengesetzte Formen.

Dass Ammoniak mit zwei Proportionen Wasser nicht allein, wenn es mit Schwefelsäure, sondern auch, wenn es mit anderen Säuren verbunden wird, isomorphe Salze hervorbringt, kann man durch viele Salze beweisen, unter denen die Verbindung von weinsteinsaurem Natron mit weinsteinsaurem Kali die interessanteste ist, da die entsprechende Kaliverbindung, das Seignettesalz, durch seine Krystallform sehr aus-

gezeichnet ist; sobald aber der Wassergehalt nicht in dem angegebenen Verhältniss ist, so findet, wie bei diesen beiden Salzen, auch bei allen anderen eine Verschiedenheit der Form statt.

Das schwefelsaure, selensaure und chromsaure Natron.

Bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre krystallisiren diese Salze mit Wasser; durch Glühen bestimmt man es leicht. Der Sauerstoff des Natrons verhält sich darin zum Sauerstoff des Wassers wie 1 : 10.

Aus einer warmen Auflösung krystallisiren selensaures und schwefelsaures Natron in wasserfreien Krystallen, welche ich, da sie mit dem entsprechenden Silbersalze dieselbe Form haben, schon bei einer anderen Gelegenheit beschrieben habe.

Das wasserhaltige schwefelsaure und selensaure Natron erhält man in schönen messbaren Krystallen; die Flächen des chromsauren Salzes sind zwar auch glänzend und gut ausgebildet, so dass man ihr Verhältniss gegeneinander gut bestimmen kann, aber schwer ist es, sie genau zu messen, da es sehr leicht in seinem Krystallwasser schmilzt und die Flächen schnell ihren Glanz verlieren.

Die Symmetrie der Flächen führt auf ein schiefes rhomboidales Prisma als primitive Form, welches durch die Seitenflächen MM und die Endfläche P gebildet wird.

Beim schwefelsauren Natron waren die Winkel genau dieselben, und gleichfalls beim chromsauren, bei dem letzteren jedoch war eine scharfe Bestimmung der Winkel unmöglich.

Das saure schwefelsaure und selensaure Kali.

Unter den sauren Salzen, welche die Alkalien bilden, ist das saure schwefelsaure und selensaure Kali durch seine Krystallform eine merkwürdige Erscheinung.

Die Symmetrie der Flächen führt auf ein Rhombenoktaëder, welches durch die Fläche P gebildet wird.

Vergleicht man sowohl diese Form mit der des Schwefels als auch die Neigungen der Flächen, so findet man eine so vollkommene Uebereinstimmung, wie sie nur bei isomorphen Substanzen stattfindet, ja selbst in unbedeutend scheinenden Eigenschaften, z. B. darin, dass die bestimmten Flächen sehr ausgebildet sind, die diesen gegenüberstehenden dagegen sehr klein bleiben, sind sie sich ähnlich. Es ist dieses allerdings eine ähnliche Erscheinung, wie beim Kali und Ammoniak, da, wie ich schon ausgeführt habe, die Kalisalze dieselbe Form wie die

Ammoniaksalze mit zwei Proportionen Wasser haben; diese Erscheinungen sind aber so selten, dass ich nur zwei ähnliche kenne. Das salpetersaure Natron hat nämlich dieselbe Form wie der Bitterspath und ist also isomorph mit den kohlensauren Verbindungen dieser Reihe; der Salpeter dagegen hat dieselbe Form wie der kohlensaure Baryt und ist mit den Verbindungen dieser Reihe isomorph. Wie also die Basen der einen Reihe sich zu denen der anderen verhalten, so verhält sich Natron zum Kali, und da die Basen, welche in den schwefelsauren und kohlensauren Verbindungen zwei Reihen bilden, mit anderen Säuren verbunden, z. B. als schwefelweinsaure Salze nur eine Reihe bilden, so werden wir auch gewiss noch isomorphe Verbindungen entdecken, obgleich ich bis jetzt ausser solchen, welche zum regulären System gehören, noch keine kenne.

Dass saures schwefelsaures Kali dieselbe Form wie Schwefel, dass Kohlensäure und Baryterde dieselbe Form wie Salpetersäure und Kali hervorbringen, gehört zu den wenigen Erscheinungen, welche uns hoffen lassen, dass eine Mechanik der Krystallisation zu entdecken nicht unmöglich ist.

Saures schwefelsaures und saures selensaures Kali enthalten eine Proportion Wasser, das saure chromsaure Salz ist wasserfrei und hat daher eine andere Form als jene beiden Salze; den Wassergehalt des sauren schwefelsauren Kalis kann man nur durch eine Analyse des Salzes bestimmen, denn beim Erhitzen geht das Wasser nicht eher fort, als bis das Salz sich zersetzt. Es ist eine gewöhnliche Annahme, dass die Salze ihr Krystallisationswasser schon bei 120° verlieren; dieses findet jedoch nur bei sehr wenigen statt. Unter den schwefelsauren Salzen geben viele die letzte Proportion Wasser erst bei einer hohen Temperatur ab, bei der einige schon zersetzt werden. Beim schwefelsauren Eisenoxydul ist diese Erscheinung für die Theorie der Darstellung des Nordhäuser Vitriolöls wichtig. Das schwefelsaure Eisenoxydul wird nämlich gewöhnlich nur so lange erhitzt, bis es sechs Proportionen Wasser verloren hat; es oxydirt sich dabei nicht bedeutend. In den Retorten wird es alsdann einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, bei der eine wasserhaltige Schwefelsäure übergeht, welche nur halb so viel Wasser enthält, als die gewöhnliche englische, und die selbst bei 30° noch fest ist; durch eine langsame Destillation erhält man aus dieser die asbestartige. Würde beim Entwässern kein Eisenoxydul in Eisenoxyd umgeändert, so geht natürlich ein Drittel der Schwefelsäure des Eisenvitriols verloren.

Schwefelsaures Kupfer, Kobalt und Mangan können bis 140° erwärmt werden und behalten noch eine Proportion Wasser zurück, welche erst bei einer höheren Temperatur fortgeht. Hat man das Wasser vollständig verjagt und erhitzt die Salze noch stärker, so wird

das schwefelsaure Kupfer und Kobalt zerlegt, und schweflichte Säure und Sauerstoffgas entwickeln sich.

Getrocknete Krystalle von saurem schwefelsauren Kali in einer Retorte erhitzt und geschmolzen, geben nur ein wenig Wasser, welches den Krystallen mechanisch beigemengt war, kein ½ pCt. Die geschmolzene Masse wurde in Wasser aufgelöst und mit salzsaurem Baryt gefällt; sie wurde so zusammengesetzt gefunden, dass der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff des Kalis sich wie 1 : 1 verhielt, dass man sie also als zusammengesetzt aus neutralem schwefelsauren Kali mit Schwefelsäurehydrat ansehen kann. Um den Wassergehalt direkt zu bestimmen, schmolz ich das Salz mit Bleioxyd. Die Gegenwart des Wassers kann man leicht wahrnehmen, wenn man geschmolzenes Kochsalz in das schmelzende Salz hineinwirft; es entweicht sogleich Chlorwasserstoffgas unter Aufbrausen.

Dieser Wassergehalt des sauren schwefelsauren Kalis ist für die Theorie der Darstellung der Salpetersäure wichtig. Zum Salpeter setzt man nach den gewöhnlichen Vorschriften so viel Schwefelsäure hinzu, dass das Kali des Salpeters damit ein neutrales Salz bildet; bekanntlich entstehen bei der Destillation der Salpetersäure in der zweiten Hälfte der Operation rothe Dämpfe, und Sauerstoffgas wird frei, die Salpetersäure wird also zersetzt. Gewöhnlich giebt man als Grund an, dass die Schwefelsäure nur eine Proportion Wasser abgeben kann, und dass die Salpetersäure sich zerlegt, wenn sie nicht wenigstens 1½ Proportionen Wasser enthalte. Danach könnte man also leicht diese Zersetzung verhindern, wenn man nur mehr Wasser zu dem Gemenge aus Salpeter und Schwefelsäure hinzusetzt; allein dieses hilft nichts; es geht in der ersten Hälfte der Operation nur eine sehr verdünnte Salpetersäure über, und nachher erfolgt dennoch die Zerlegung der Salpetersäure. Es schien mir daher, dass bei dieser Zerlegung das saure schwefelsaure Kali eine Rolle spiele; ich mischte saures schwefelsaures Kali mit Salpeter und etwas Wasser und unterwarf dieses Gemenge so lange der Destillation, bis rothe Dämpfe sich bildeten; die Temperatur war dabei auf 220° gestiegen; der Gehalt der übergegangenen Flüssigkeit an Salpetersäure (sie wurde als salpetersaure Baryterde bestimmt) betrug nicht einmal 1¼ pCt. des Salpeters; stärker erhitzt entwickelten sich rothe Dämpfe, wasserhaltige Salpetersäure ging über, und Sauerstoffgas — die Zerlegung war noch nicht vollendet — als die Masse rothglühend war.

Setzte ich dagegen zum Salpeter so viel Schwefelsäure hinzu als hinreichend ist, um saures schwefelsaures Kali zu bilden, so destillirte die Salpetersäure unverändert über, und in dem Salze, welches in der Retorte zurückblieb, war keine Salpetersäure mehr enthalten.

Da dieser Gegenstand für die Salpetersäuredestillation von Wichtigkeit ist, so habe ich Salpeter in verschiedenen Verhältnissen mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen; alle Versuche zeigen, dass, wenn man die Zerlegung des Salpeters verhindern will, man doppelt so viel Säure nehmen muss, als gewöhnlich vorgeschrieben wird. Nimmt man nur das gewöhnlich vorgeschriebene Verhältniss, so zerfällt die Operation in zwei Hälften; in der ersten ist saures schwefelsaures Kali, Salpeter und Salpetersäure in der Retorte, und Salpetersäure, welche Wasser von der Schwefelsäure, die sich mit dem Kali zum neutralen Salze verbindet, enthält und zugleich vom Salpeter, welcher etwas Wasser mechanisch eingeschlossen enthält. In der zweiten Hälfte wirkt bei einer viel höheren Temperatur das saure schwefelsaure Kali, welches eine Proportion Wasser enthält, auf die Hälfte des Salpeters, welche noch unzersetzt ist, und man erhält rauchende Salpetersäure. Durch die Zersetzung der Salpetersäure und durch den unzerlegten Salpeter in der Retorte, welcher sehr selten bis zur vollständigen Zerlegung erhitzt werden kann, entsteht ein so bedeutender Verlust, dass durch den Zusatz der doppelten Menge Schwefelsäure 10 bis 20 pCt. an Salpetersäure gewonnen wird.

Die rothen Dämpfe, welche sich bei der Zersetzung der Salpetersäure bilden, werden gewöhnlich für salpetrichte Säure ausgegeben; um diese tropfbarflüssig zu erhalten, unterwarf ich rauchende Salpetersäure einer langsamen Destillation und leitete die rothen Dämpfe in ein langes Glasrohr, welches rund herum mit einer kaltmachenden Mischung umgeben war; sie wurden vollständig verdichtet, so dass ich in der Vorlage zwei Flüssigkeiten erhielt, eine leichtere und eine schwerere. Die leichtere kochte bei 28° und behielt diesen Kochpunkt bei, ihr spezifisches Gewicht war 1,42; sie war die von Gay-Lussac entdekte und von Dulong untersuchte Verbindung von salpetrichter Säure mit Salpetersäure. Die schwere Flüssigkeit unterwarf ich noch einmal der Destillation und ich erhielt wiederum ein ähnliches Destillat. Aus der Menge der leichten Flüssigkeit, welche darin enthalten war, konnte ich schliessen, dass die schwere Flüssigkeit konzentrirte Salpetersäure war, welche die Hälfte der leichten Verbindung aufgelöst enthält, so dass also unsere gewöhnliche rauchende Salpetersäure eine Auflösung der salpetrichten Salpetersäure in Salpetersäure ist.

Eine Salpetersäure mit dem geringsten Wassergehalte darzustellen, ist mir nicht gelungen, sie zerlegt sich beim Erwärmen sehr leicht, indem sich salpetrichte Salpetersäure bildet, wobei Sauerstoff fortgeht und eine wässerige Säure zurückbleibt. Die Säure, welche zuletzt zurückbleibt und die nicht mehr zersetzt wird, enthält 25,5 pCt. Wasser

und kocht bei $120\frac{3}{4}$°. Bei der Bestimmung des Kochpunktes dieser Säure muss man vorsichtig sein; in Glasgefässen kocht sie erst bei 126° mit kleinen Explosionen. Ich kenne keine Flüssigkeit, welche diese von Gay-Lussac am Wasser beobachtete Thatsache in einem so hohen Grade besitzt als diese. Erhitzt man sie in Platinagefässen oder in Glasgefässen, in welche man Platinastückchen hineinlegt, so kocht sie leicht und ohne Gefahr.

So wie das saure schwefelsaure Kali für die Darstellung der Salpetersäure wichtig ist, so ist es das saure schwefelsaure Natron für die Darstellung des Chlorwasserstoffes und des Chlors. Das saure schwefelsaure Natron erhält man in sehr schönen Krystallen wie das saure schwefelsaure Kali. Erhitzt man sie bis 140°, so erhält man noch kein Wasser, stärker erhitzt geben sie Wasser und dann Schwefelsäure ab, bis zuletzt bei der Rothglühhitze nur neutrales schwefelsaures Natron zurückbleibt. Die Krystalle enthalten 4 Proportionen Wasser, wovon die Hälfte fortgeht, wenn die Krystalle bis 240° erhitzt werden; von diesem Punkte geht schwefelsäurehaltiges Wasser über. Ich stellte denselben Versuch mit Schwefelsäure, saurem schwefelsauren Natron und Kochsalz an wie bei der Salpetersäuredestillation. Man darf bei dieser Destillation zum Kochsalz nicht mehr als das Dreifache an Wasser hinzusetzen, denn setzt man mehr hinzu, so wird das Kochsalz nicht durch die Schwefelsäure zerlegt, und wenn eine gewisse Menge Wasser abdestillirt ist, so fällt Kochsalz aus der Flüssigkeit heraus, welche dann so stark stösst, dass man die Operation unterbrechen muss. Man sieht dies am besten, wenn man zu einer konzentrirten Auflösung von saurem schwefelsauren Natron oder saurem selensauren Natron Salzsäure hinzusetzt; es wird sogleich Kochsalz gefällt.

Nimmt man so viel Schwefelsäure, als nöthig ist, um saures schwefelsaures Natron zu bilden, so geht zuerst gasförmige und tropfbarflüssige Chlorwasserstoffsäure über, welche ein spezifisches Gewicht von 1,20 hat; dann wird das Destillat immer leichter, bis die letzte Quantität fast reines Wasser ist. Nimmt man dagegen nur so viel Schwefelsäure, als nöthig ist, um neutrales schwefelsaures Natron zu bilden, so ist gleichfalls die erste Flüssigkeit, welche überdestillirt, sehr konzentrirt; das spezifische Gewicht der folgenden nimmt fortdauernd ab, bis die Temperatur in der Retorte zuletzt bis auf 117° gestiegen ist; dann nimmt das spezifische Gewicht der übergehenden Flüssigkeiten wieder zu, wobei zugleich die Temperatur in der Retorte schnell steigt, so dass man zuletzt Salzsäure von 1,21 spezifischem Gewicht erhält und Chlorgas. Die Menge der Salzsäure, welche vor 117° übergeht, beträgt 2 Mal so viel als die, welche nachher übergeht; daraus folgt, dass bei 117° Kochsalz und saures schwefelsaures Natron, welches $1\frac{1}{2}$ Mal so viel

Schwefelsäure als das neutrale Salz enthält, in der Retorte ist. Dieses Salz erhält man krystallisirt, wenn man zu schwefelsaurem Natron die gehörige Menge Schwefelsäure hinzusetzt und die Flüssigkeit krystallisiren lässt.

Die Destillation der Salzsäure zerfällt also auch in zwei Theile, wenn man die gewöhnlich vorgeschriebene Menge Schwefelsäure nimmt; in der ersten Hälfte gehen zwei Drittel der Salzsäure über, in der letzten Hälfte wirkt das saure schwefelsaure Natron, welches nur vier Proportionen Wasser abgiebt, auf das Kochsalz, und konzentrirte Säure und Gas werden entwickelt; die Temperatur steigt in der Retorte fortdauernd, so dass bei der Rothglühhitze noch nicht alles Kochsalz zerlegt ist. Wenn man daher bei der Destillation keine höhere Temperatur als 120 bis 130° geben kann, wie dieses z. B. bei der Chlordarstellung der Fall ist, wozu man kleinere Gefässe anwenden muss, so muss man die Hälfte Schwefelsäure mehr zusetzen.

24.

Ueber die Mangansäure, Uebermangansäure, Ueberchlorsäure und die Salze dieser Säuren.

(Siehe Tafel IX, Fig. 9 bis 14.)

Abhandl. d. Königl. Akad. d. Wissensch., Berlin 1831, S. 217—228; ausserdem veröffentlicht in Ann. Chim. 49, 1832, S. 113—130; Ann. Pharm. 2, 1832, S. 5—11; Pogg. Ann. 25, 1832, S. 287—302; Schw. J. 65 (Jahrb. 5), 1832, S. 62—75; ein Auszug in B. J. 1832, S. 75 u. 124—125, u. 1834, S. 121—126.

Scheele hat zuerst einen Theil der Erscheinungen beobachtet, welche, wie ich gleich anführen werde, durch zwei besondere Säuren, durch die Mangansäure und Uebermangansäure, die das Manganmetall bildet, hervorgebracht werden; nach ihm haben sich zu wiederholten Malen ausgezeichnete Chemiker mit Versuchen über diesen Gegenstand beschäftigt; Chevreul, Chevillot und Edwards, Forchhammer, Fromherz und Unverdorben haben, wenn sie den Gegenstand auch nicht vollständig erschöpften, doch jeder neue mehr oder weniger interessante Thatsachen zu den früher bekannten hinzufügt. Und unstreitig würden diese Erscheinungen schon lange vollständig untersucht worden sein, wenn die grösste Schwierigkeit, die hierher gehörenden Verbindungen rein und in hinreichender Menge darzustellen, eine genaue Untersuchung nicht fast unmöglich gemacht hätte. Diese Verbindungen werden nämlich bei sehr vielen Gelegenheiten leicht zersetzt, man darf keine

Auflösung filtriren, die Krystalle nicht auf Papier legen, weil sie augenblicklich von organischen Substanzen zerlegt werden. Sehr deutliche Krystalle, welche ich von mangansaurem Kali erhielt, machten mir es möglich, ihre Formen zu bestimmen. Da die Form derselben in jeder Hinsicht der des chromsauren, selensauren und schwefelsauren Kalis gleich war, so wurde ich durch diese Beobachtung, welche von besonderem Interesse für den Zusammenhang der Krystallform der Körper mit den bestimmten Proportionen ist, veranlasst diese Säuren und ihre Verbindungen genau zu untersuchen.

Ueber die Einwirkung des Kalis auf das Mangansuperoxyd.

Man erhält, wenn man gleiche Theile Kali und Mangansuperoxyd zusammenglüht und auf die geglühte Masse Wasser giesst, eine grüne Auflösung, welche kohlensaures Kali, kaustisches Kali und eine Verbindung von Kali mit einer höheren Oxydationsstufe des Mangans aufgelöst enthält; ungelöst bleibt ein braunes Pulver zurück. Beim Zutritt der Luft wird beim Glühen des Gemenges Sauerstoff absorbirt, wie dieses auch schon Edwards und Chevillot bewiesen haben. Jedoch bildet sich die grüne Verbindung gleichfalls, wenn Mangansuperoxyd mit Kali ohne Luftzutritt in einer Retorte geglüht wird; so gaben 10 g Mangansuperoxyd mit Kali ohne Luftzutritt geschmolzen und mit Wasser übergossen eine Auflösung, aus welcher durch Zersetzung der Mangansäure, Fällung und Glühen des Manganoxyduls 1 g Manganoxydoxydul erhalten wurde; in diesem Falle bildet sich die höhere Oxydationsstufe des Mangans auf ähnliche Weise, wie sich braunes Bleioxyd aus dem rothen, wenn man dieses mit Salpetersäure übergiesst; der braune Rückstand, welcher beim Auflösen der grünen Verbindung zurückbleibt, besteht aus Manganoxydhydrat und Mangansuperoxydhydrat; ob dieser Rückstand eine chemische Verbindung oder ein Gemenge ist, wage ich nicht zu bestimmen. Die Mangansäure ist also dadurch gebildet worden, dass ein Theil des Mangansuperoxyds, welches in Manganoxyd umgeändert wurde, seinen Sauerstoff einem anderen Theil abgab; dass ein Theil des Mangansuperoxyds unzersetzt geblieben ist, zeigt schon die Menge der Mangansäure an, welche sich gebildet hat. Giesst man, nachdem der braune Rückstand sich abgesetzt hat, die klare Flüssigkeit, welche intensiv grün gefärbt ist, ab, und lässt sie unter der Glocke der Luftpumpe vermittelst Schwefelsäure verdampfen, so erhält man schöne und reine Krystalle von grüner Farbe. Häufig sind sie mit Krystallen von Kalihydrat und kohlensaurem Kali gemengt; die Krystalle legt man auf trockene Ziegelsteine oder Thonstücke, welche die Feuchtigkeit ohne eine Zersetzung zu bewirken einsaugen. Lässt man die Auflösung an

der Luft verdampfen, so können sich durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft auch rothe Krystalle bilden, auf deren Entstehung ich später zurückkommen werde. Uebergiesst man die grünen Krystalle mit Wasser, so erhält man eine rothe Auflösung, welche beim Verdampfen rothe Krystalle giebt. Die grünen Krystalle sind mangansaures Kali, welches mit dem schwefelsauren Kali isomorph ist, die rothen haben dieselbe Form, wie die Krystalle des oxydirt-chlorsauren Kalis; eine genaue Analyse hat gezeigt, dass sowohl die oxydirte Chlorsäure als diese höhere Oxydationsstufe des Mangans 7 Proportionen Sauerstoff enthalte; es scheint mir daher passend, dass man die Oxydationsstufe des Mangans, welche der Schwefel-, Selen- und Chromsäure entspricht, Mangansäure, und die höchste Oxydationsstufe des Mangans Uebermangansäure (acide hypermanganique), und die des Chlors Ueberchlorsäure (acide hyperchlorique) nenne, indem man sich nach den von Gay-Lussac für die Unterschwefelsäure gewählten Namen richtet.

Mangansäure und mangansaure Salze.

Ich habe viele Versuche angestellt, die Mangansäure und Uebermangansäure zu analysiren, bis sich mir zuletzt eine ebenso genaue als leichte Methode darbot, welche darauf beruht, dass die Uebermangansäure schon bei einer Temperatur von 30° anfängt, sich zu zerlegen, und beim Kochpunkt des Wassers vollständig in Sauerstoffgas und Mangansuperoxyd sich zersetzt; da das mangansaure Kali schon mit Wasser behandelt Mangansuperoxyd und übermangansaures Kali giebt, so kann man die mangansauren Verbindungen auf dieselbe Weise analysiren. Ich habe das mangansaure und übermangansaure Kali mit Salpetersäure oder Schwefelsäure übergossen, das Sauerstoffgas in einem in Kubikcentimeter getheilten Glasrohr über Quecksilber aufgefangen und das erhaltene Gas auf 0° und 760 mm Barometerstand berechnet.

0,9705 g mangansaures Kali gaben mit diluirter Salpetersäure übergossen, und so lange gekocht, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos war, 58,9 ccm trockenes Sauerstoffgas, welches dem Gewichte nach 0,0844 g beträgt, also wurden durch Salpetersäure aus 100 Theilen mangansauren Kalis 8,7 Sauerstoff entwickelt.

1,204 g mangansaures Kali gab mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt 0,459 geglühtes Manganoxydoxydul, und nachdem die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand geglüht worden war, 0,882 Chlorkalium; auf 100 mangansaures Kali berechnet, beträgt das Kali also 46,34, und das Manganoxydoxydul 38,12; diese 38,12 Manganoxydoxydul entsprechen 44,30 Mangansuperoxyd, worin 15,95 Sauerstoff enthalten sind. Der Sauerstoff also, welcher

durch die Salpetersäure entwickelt wurde, beträgt nahe die Hälfte von dem des ausgeschiedenen Mangansuperoxyds; in 46,34 Kali ist 7,85 Sauerstoff enthalten, also die Hälfte von dem des Mangansuperoxyds, und ein Drittel von dem der Mangansäure; berechnet man danach die Zusammensetzung des mangansauren Kalis genauer, so besteht es in 100 Theilen aus

47,37 Kali,
52,63 Mangansäure.

Werden 52,63 Mangansäure in Mangansuperoxyd verwandelt, so müssen sich 8,03 Sauerstoff entwickeln; dass der Versuch ein ungefähr um $\frac{7}{10}$ abweichendes Resultat gab, rührt davon her, dass das Salz sich so sehr leicht zerlegt, wodurch der Kaligehalt vermindert wird.

Mangansuperoxydhydrat ist schon früher von Berthier entdeckt und auf verschiedene Weise dargestellt worden; die Bildung desselben durch Zerlegung der mangansauren und übermangansauren Salze war noch nicht bekannt; es ist so intensiv braun, wenn es durch Zersetzung der Säure mit Salpetersäure bereitet wird, dass es fast schwarz aussieht; mit Schwefelsäure dargestellt ist es etwas lichter. Von diesem Mangansuperoxyd wurde in einer Retorte eine nicht gewogene Quantität geglüht, und das sich entwickelnde Sauerstoffgas aufgefangen; dieses betrug auf 760 mm Barometerstand und 0° berechnet 46,2 ccm, folglich dem Gewichte nach 0,06618 g. Es gelang mir nicht, in der Retorte es vollständig in Manganoxydoxydul umzuändern; im Platinatiegel stärker erhitzt, verlor es noch 0,049 g Sauerstoff und wurde dabei roth; das Manganoxydoxydul wog 0,954 g; es wurde noch zur genaueren Bestimmung mit Schwefelsäure übergossen, damit abgedampft und geglüht; ich erhielt 1,863 g schwefelsaures Manganoxydul, welche 0,9521 g Manganoxydoxydul entsprechen. 0,954 Manganoxydoxydul werden durch Glühen aus 1,083 g Mangansuperoxyd erhalten, indem es 0,129 g Sauerstoff verliert; nach dem Versuch selbst betrug bei der angewandten Menge der Verlust 0,115 g. Diese Abweichung, welche etwas mehr als 1 pCt. beträgt, rührt von der Schwierigkeit her, das Mangansuperoxydhydrat zu analysiren; doch zeigt der angeführte Versuch hinreichend genug, dass das angewandte Pulver Mangansuperoxyd war.

In einem anderen Versuch gaben 0,6525 g getrocknetes Mangansuperoxydhydrat 0,4735 g Manganoxydoxydul, welche 0,538 g Mangansuperoxyd entsprechen, folglich waren 0,1145 g Wasser, worin 0,1009 g Sauerstoff enthalten sind, mit 0,538 g Mangansuperoxyd, welche 0,194 g Sauerstoff enthalten, verbunden. Der Sauerstoff des Wassers verhält sich also zum Sauerstoff des Mangansuperoxyds wie 1 : 2. Das Mangansuperoxyd verliert die letzte Menge Wasser erst, wenn das Sauerstoffgas anfängt sich zu entwickeln.

Ich habe vergebens versucht, durch eine einfachere und sicherere Methode als durch Glühen das Manganoxyd und Mangansuperoxydhydrat zu erkennen. Uebergiesst man Mangansuperoxydhydrat mit einer Auflösung von schweflichter Säure im Wasser, so bildet der grösste Theil unterschwefelsaures Manganoxydul. Ein Theil, wovon die Quantität bald grösser, bald geringer ist, bildet schwefelsaures Manganoxydul. Ich habe beide Mengen, die eine als unterschwefelsaure Baryterde, die andere als schwefelsaure Baryterde bestimmt, und aus den erhaltenen Quantitäten die Menge Sauerstoff, welche an die schweflichte Säure abgegeben worden war, berechnet. Auch auf diese Weise habe ich gefunden, dass sich bei der Zerlegung der mangansauren und übermangansauren Salze Mangansuperoxyd bildet, welches kein Manganoxydul enthält, denn dieses würde nur halb so viel schweflichte Säure oxydirt haben. Diese Methode, das Mangansuperoxyd zu untersuchen, ist noch weitläufiger als die Bestimmung desselben durch Glühen. Dass bei der Behandlung des natürlichen Mangansuperoxyds Schwefelsäure gebildet wird, ist schon von Heeren beobachtet worden.

Die Krystalle des mangansauren Kalis haben dieselben sekundären Flächen und bilden dieselbe Zusammensetzung wie das schwefelsaure, selensaure und chromsaure Kali, und zeigen bis auf das Unbedeutendste dieselben Modifikationen in der Grösse der Flächen (Pogg. Ann. Bd. 18, S. 168). Abhandlung 22 dieses Werkes (Taf. IX, Fig. 3) enthält die beim mangansauren Kali beobachteten Flächen.

Die Fläche a′ neigt sich zu a″ unter 121° $10\frac{1}{2}'$ zu h unter 119° $24\frac{3}{4}'$ und M′ zu M″ unter 113°.

Vermittelst des mangansauren Kalis kann man, weil es so leicht zersetzt wird, keine anderen mangansaure Salze darstellen; kaustisches Natron giebt mit Mangansuperoxyd geschmolzen, gleichfalls mangansaures Natron, welches aber zu leicht löslich ist, um durch Krystallisation vom kohlensauren und kaustischen Natron getrennt werden zu können. Salpetersaure Baryterde, mit Mangansuperoxyd geschmolzen, giebt mangansaure Baryterde. Wenn man zu einer Auflösung von übermangansaurer Baryterde eine Auflösung von Baryterde hinzufügt und diese Flüssigkeit in einem zur Hälfte damit gefüllten Glase eine Zeit lang stehen lässt, so sondern sich auf der Oberfläche grüne Krystalle aus, welche mangansaure Baryterde sind und wie die schwefelsaure Baryterde sich nicht im Wasser auflösen.

Uebermangansäure und übermangansaure Salze.

Uebergiesst man mangansaures Kali mit einer Auflösung von kaustischem Kali, so löst es sich unzersetzt auf; lässt man diese Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe verdampfen, so erhält man

wieder Krystalle von mangansaurem Kali, gemengt mit Krystallen von Kalihydrat, welche man unter der Luftpumpe sehr schön erhalten kann. Löst man dagegen das mangansaure Kali in Wasser auf, so zerlegt es sich; ein brauner krystallinischer Niederschlag fällt nieder, welcher eine Verbindung von Mangansuperoxyd mit Kali zu sein scheint; durch Auswaschen mit Wasser wird er zerlegt, indem das Wasser das Kali auszieht, so dass er zuletzt nur aus Mangansuperoxydhydrat besteht. Die Auflösung hat eine intensiv rothe Farbe; wird sie abgedampft, bis sich Krystalle auf der Oberfläche zeigen, und giesst man alsdann die warme klare Auflösung von dem Bodensatz, welcher sich etwa gebildet haben kann, in eine erwärmte Schale ab, so erhält man beim Erkalten derselben schöne intensiv roth gefärbte Krystalle. Derselbe Fall tritt ein, wenn man eine Auflösung von mangansaurem Kali der Luft aussetzt, so dass sie Kohlensäure anziehen kann; sobald das überflüssige Alkali damit gesättigt ist, wird die Auflösung roth, indem gleichfalls ein Niederschlag entsteht. Man kann daher manchmal auch ein Gemenge von mangansaurem Kali und diesen rothen Krystallen bei der Bereitung des mangansauren Kalis erhalten, wenn die Auflösung desselben beim Abdampfen zu viel Kohlensäure aus der Luft anziehen konnte.

Löst man übermangansaures Kali in einer Kaliauflösung auf und dampft die Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe vermittelst Schwefelsäure ab, so erhält man wieder die rothen Krystalle des übermangansauren Kalis; nur ein sehr kleiner Theil zersetzt sich davon. Eine sehr diluirte Auflösung von übermangansaurem Kali zerlegt sich bei einem Zusatz von Kali in der Kälte allmählich, erhitzt schneller in mangansaures Kali, die Auflösung muss jedoch so diluirt sein, dass die Flüssigkeit schon hinreichend ist, das Sauerstoffgas, welches frei wird, zu absorbiren. Geschieht die Zerlegung allmählich, so nimmt die Quantität der grünen Verbindung nach und nach in dem Maasse zu, wie die der rothen abnimmt, bis zuletzt die Flüssigkeit ganz grün wird; und bei diesem Uebergange bemerkt man eine Reihe von Veränderungen, welche durch die Mischungen von Grün und Roth in verschiedenen Verhältnissen entstehen. Dieser Farbenveränderungen wegen hat man diese Auflösung Chamaeleon minerale genannt. Setzt man eine Säure zur grünen Auflösung, so wird sie wiederum roth, indem sich Uebermangansäure bildet und sich ein braunes Pulver ausscheidet.

1 g übermangansaures Kali gab mit Salpetersäure übergossen und bis zur vollständigen Zerlegung der Säure erwärmt, 105,9 ccm trocknes Sauerstoffgas, also dem Gewichte nach 0,1518 g Sauerstoff; das filtrirte Mangansuperoxydhydrat gab geglüht 0,4785 g Manganoxydoxydul, welches aus 0,348 g Manganmetall und 0,1305 g Sauerstoff besteht; 0,348 g Manganmetall nehmen 0,196 g Sauerstoff auf, um Mangansuperoxyd zu

bilden. Nun verhält sich 0,196 : 0,1518 = 4 : 3,1, so dass also die Uebermangansäure 7 Proportionen Sauerstoff auf 2 Proportionen Metall enthält. Nach einem anderen Versuch gab $\frac{1}{2}$ g übermangansaures Kali 52,5 ccm Sauerstoffgas. Bei einem dritten gaben 2,000 g übermangansaures Kali 0,985 g Manganoxydoxydul, welche 1,420 g Uebermangansäure entsprechen, und 1,295 g salpetersaures Kali, welches 0,6077 g Kali enthält. Danach enthalten 100 Theile übermangansaures Kali 71 Uebermangansäure, worin 35,2 Sauerstoff enthalten sind, und 30,135 Kali, worin 5,1 Sauerstoff enthalten sind. Es verhält sich also der Sauerstoff des Kalis zu dem der Säure in diesem Versuch wie 1 : 6,9, woraus also folgt, dass das genaue Verhältniss wie 1 : 7 ist. Die Zusammensetzung des übermangansauren Kalis danach in 100 Theile berechnet giebt

70,53 Mangansäure,
29,47 Kali.

Mehrere Versuche, welche, ehe ich die bessere Methode kannte, angestellt wurden, stimmten sehr nahe mit diesem Resultate überein.

Das übermangansaure Kali ist nur wenig im Wasser löslich, ein Theil erfordert bei 15° 16 Theile Wasser, alle anderen übermangansauren Salze sind viel löslicher, das übermangansaure Silberoxyd ausgenommen, wovon ein Theil nur in 109 Theilen Wasser löslich ist; ich habe kein einziges unlösliches Salz gefunden, auch hat die Uebermangansäure eine so grosse Verwandtschaft zum Kali, dass sie durch doppelte Wahlverwandtschaft sich an keine andere Basis binden lässt, man kann z. B. eine Auflösung von übermangansaurem Kali mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzen und abdampfen; das übermangansaure Kali krystallisirt neben dem Chlorbaryum, ohne dass ein Austausch der Säuren stattgefunden hätte. Das Silberoxydsalz ist daher das einzige bequeme Mittel, die Uebermangansäure mit anderen Basen zu verbinden. Zu einer warmen Auflösung von übermangansaurem Kali setzt man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, beim Erkalten sondert sich das übermangansaure Silberoxyd in schönen und grossen sehr gut messbaren Krystallen aus; man kann diese Krystalle wieder in Wasser auflösen und umkrystallisiren, nur muss man die Auflösung nicht kochen, weil sonst das Salz etwas zerlegt wird, welches beim langsamen Abdampfen nicht der Fall ist. Vermittelst des übermangansauren Silberoxyds kann man die übrigen Salze darstellen, wenn man so viel von der Auflösung eines Chlormetalls zu den Krystallen des übermangansauren Silberoxyds hinzusetzt, als zu ihrer Zerlegung nothwendig ist; die Krystalle reibt man vorher sehr fein und reibt sie nachher noch lange mit der Auflösung des Chlormetalls; das Chlorsilber spült man mit Wasser ab; ist etwas Chlorsilber in die Auflösung gekommen, so

muss man es sich absetzen lassen, denn man darf, wie ich schon angeführt habe, keine dieser Verbindungen filtriren. Man kann auf diese Weise Verbindungen von allen Basen mit der Uebermangansäure, die zu den stärksten Säuren gehört, erhalten, ausgenommen mit Bleioxyd, Manganoxydul und Eisenoxydul, denn diese Basen werden durch die Uebermangansäure, indem sie Sauerstoff daran abgiebt, höher oxydirt. Die meisten übermangansauren Salze sind sehr leicht löslich im Wasser und deliquesciren, z. B. übermangansaures Natron, übermangansaure Kalkerde, Strontianerde, Magnesia, übermangansaures Zinkoxyd, Kupferoxyd und andere mehr; in guten und bestimmbaren Krystallen kann man nur das übermangansaure Ammoniak, das übermangansaure Kali, das übermangansaure Lithion und die übermangansaure Baryterde erhalten; auf die Form dieser Salze werde ich gleich nachher zurückkommen. Löst man die übermangansaure Baryterde in Wasser auf und setzt so viel Schwefelsäure hinzu, bis die Baryterde gefällt ist, so erhält man die Uebermangansäure isolirt im Wasser aufgelöst; die Auflösung ist intensiv roth gefärbt wie die Auflösung der Salze; es gelang mir im Sommer, als ich diese Versuche anstellte, nicht, die Uebermangansäure zu konzentriren; sie zerlegt sich, wenngleich sehr langsam, schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, bei 30 bis 40° sehr schnell, indem sich Mangansuperoxydhydrat absetzt und Sauerstoff sich entwickelt; sie ist, wie sich hieraus schon von selbst versteht, nicht flüchtig. Die Uebermangansäure übertrifft noch das oxydirte Wasser in der Leichtigkeit, womit sie Sauerstoff abgiebt; die verschiedenen vegetabilischen und animalischen Pigmente werden augenblicklich davon gebleicht; dasselbe geschieht auch schon durch die Salze, nur in geringerem Grade. Uebermangansaures Ammoniak zerlegt sich durchaus nicht, man kann es auflösen und abdampfen, setzt man aber überschüssiges Ammoniak zu irgend einem übermangansauren Salz hinzu, so findet sogleich Entwickelung von Stickstoffgas statt, indem das Ammoniak und die Säure zerlegt werden; ich versuchte aus der Quantität des entwickelten Stickstoffgases die Zusammensetzung der Uebermangansäure zu bestimmen, dieses gelang aber nicht, weil sich bei dieser Zersetzung auch eine Verbindung von Stickstoff mit Sauerstoff bildet. Was man bisher als Mangansäure angegeben hat, war entweder übermangansaures Kali oder übermangansaure Baryterde.

Analyse der Ueberchlorsäure und des überchlorsauren Kalis.

Da die überchlorsauren Salze für den Zusammenhang der Krystallform und der Zusammensetzung der Substanzen wichtige Resultate versprachen, so hatte ich sie mir schon früher in grösserer Quantität dargestellt. Ueberchlorsaures Kali verschafft man sich sehr leicht, wenn

man eine Schale mit konzentrirter Schwefelsäure in die freie Luft stellt und geschmolzenes und feingepulvertes chlorsaures Kali in kleinen Quantitäten nach und nach hineinschüttet, indem man die Schwefelsäure etwas erwärmt; wenn man zu einem Theil Schwefelsäure einen Theil chlorsaures Kali hinzusetzt, so wird es vollständig zerlegt, schwefelsaures Kali, überchlorsaures Kali und chlorichte Säure bilden sich; die chlorichte Säure entweicht entweder unzersetzt oder zersetzt als Chlor und Sauerstoff, und ohne Gefahr für denjenigen, welcher die Versuche anstellt, wenn man sich nur hütet, die entwickelten Gase einzuathmen. Das überchlorsaure Kali ist wenig in Wasser löslich, das saure schwefelsaure Kali dagegen sehr leicht; man kann beide Salze durch Krystallisation voneinander trennen. Ich hatte mich bei der Bestimmung der Krystallform des übermangansauren Kalis, welches ich beim Anfange der Untersuchung für saures mangansaures Kali hielt, überzeugt, dass es dieselbe Form wie das überchlorsaure Kali habe, ich vermuthete daher zuerst, dass die Ueberchlorsäure 6 Proportionen Sauerstoff enthielte; überhaupt verdiente die Untersuchung der Ueberchlorsäure, in welcher Stadion 7 Proportionen Sauerstoff gefunden hatte, wiederholt zu werden, da dieses Verhältniss bisher noch bei keiner anderen Verbindung beobachtet worden ist; dieses veranlasste mich, noch ehe ich das übermangansaure Kali analysirte, das überchlorsaure Kali zu untersuchen. Das überchlorsaure Kali kann vollkommen durch Erwärmen vom Decrepitationswasser, besonders wenn es vorher zerrieben worden ist, befreit werden; zur Zersetzung bedarf es einer schwachen Rothglühhitze, welche gegen das Ende der Operation etwas verstärkt werden muss; das Chlorkalium ist bei dieser Temperatur schon flüchtig und wird, da es bei der Entwickelung des Sauerstoffgases sich als Dampf damit mengt, beim Abkühlen desselben nachher mechanisch davon mit fortgerissen. Um dies Fortreissen so viel als möglich zu verhüten, muss man die Operation sehr langsam leiten, und keine Retorte, sondern ein langes Barometerrohr, an welches man ein engeres Entbindungsrohr anschmilzt, anwenden, damit das Chlorkalium aus dem Sauerstoffgas darin sich ablagern kann.

0,600 g überchlorsaures Kali gaben mir bei einem Versuch 192,1 ccm Sauerstoffgas, welches dem Gewichte nach 0,275 g Sauerstoff beträgt; dieselbe Quantität bei einem zweiten Versuch 191,9 ccm Sauerstoffgas, welche 0,2749 g Sauerstoff entsprechen; daraus verhalten sich Chlorkalium zum Sauerstoff wie

$$0{,}600\text{-}0{,}2752 \text{ oder } 0{,}3248 : 0{,}2752 = 100 : 84{,}73.$$

Enthielte die Ueberchlorsäure 6 Proportionen Sauerstoff, so würden auf 100 Theile Chlorkalium 75,04 Theile Sauerstoff, enthält sie aber 7 Proportionen, 85,76 Theile Sauerstoff kommen. Ein ganz gleiches Verhältniss gab die Bestimmung des Rückstandes, welcher beim Glühen

des überchlorsauren Kalis zurückbleibt. Obgleich man, da etwas Chlorkalium durch das Sauerstoffgas mit fortgerissen wird, durch diesen Versuch nie denselben Grad von Genauigkeit wie durch ersteren erreichen kann, so stimmt er doch sehr genau mit den angeführten überein. Es verloren 2,7155 g geglüht 1,2515 an Gewicht, so dass auf 100 Theile Chlorkalium 85,5 Sauerstoffgas sich entwickelt hatten.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass die Bestimmung von Stadion richtig ist; auch zeigte die darauf angestellte Untersuchung der Uebermangansäure, dass auch darin 7 Proportionen Sauerstoff enthalten sind. Dieselbe Schwierigkeit, welche bei der Darstellung der übermangansauren Salze eintritt, findet bei der der Ueberchlorsäure statt; das überchlorsaure Kali ist von allen überchlorsauren Salzen das schwerlöslichste, nur durch kieselflusssaure Salze kann man andere Verbindungen bequem darstellen. Ich habe überchlorsaures Kali mit kieselflusssaurem Ammoniak, kieselflusssaurem Kupferoxyd, Bleioxyd und mit anderen kieselflusssauren Verbindungen gefällt, oder es mit Kieselflusssäure zuerst zerlegt und dann die Basis zur Säure gesetzt. Alle überchlorsauren Salze, die von Kali und Ammoniak ausgenommen, sind sehr leicht im Wasser löslich; die meisten zerfliessen, wie überchlorsaures Natron, überchlorsaure Baryterde, Kalkerde, überchlorsaures Kupferoxyd, Bleioxyd und andere mehr. Die Krystallform des Silbersalzes, welches gleichfalls sehr leicht löslich ist, ist zwar bestimmbar, aber nicht genau zu messen, es löst sich in Ammoniak auf und liefert damit eine Verbindung, welche man krystallisirt erhalten kann. Genau habe ich nur die Krystallform des überchlorsauren Kalis und überchlorsauren Ammoniaks bestimmen können, sie sind mit dem übermangansauren Kali und Ammoniak isomorph; ich werde daher die Anzahl und Ausbildung der Flächen mit der Beschreibung derselben zusammenstellen.

Die Grundform ist ein gerades rhombisches Prisma mit den sekundären Flächen a e o g h (Fig. 9 und 10), deren Verhältniss zueinander und zu den primitiven auf der Zeichnung angegeben ist, und deren Neigung sich leicht daraus berechnen lässt.

Die Krystalle sind bald nach den Seitenflächen M des Prismas (Fig. 9), bald nach Flächen a (Fig. 10) verlängert.

M′ M″ beim	überchlorsauren Kali . . .	103° $58\frac{1}{4}'$
„ „ „	übermangansauren Kali . .	103° $1\frac{5}{12}'$
„ „ „	überchlorsauren Ammoniak .	103° $11\frac{1}{12}'$
„ „ „	übermangansauren Ammoniak	102° 20′
a′ : a″ beim	überchlorsauren Kali . . .	101° $19\frac{1}{3}'$
„ „ „	übermangansauren Kali . .	101° $40\frac{1}{3}'$
„ „ „	überchlorsauren Ammoniak .	102° $4\frac{5}{6}'$
„ „ „	übermangansauren Ammoniak	102°

Von den übermangansauren Salzen habe ich noch die Krystallform des übermangansauren Silberoxyds und der übermangansauren Baryterde genau bestimmen können.

Die Krystallform des übermangansauren Silberoxyds ist ein schiefes rhombisches Prisma (Fig 13 und 14), bei welchem M′ : M″ unter 112° 7′ und P zu M unter 92° 4′ und e zu P unter 139° 12′ sich neigt. Diese Krystalle zeigen viele sekundäre Flächen, deren Verhältniss zu den primitiven und zu einander in der Zeichnung angegeben ist, und deren Neigungen sich daraus leicht berechnen lassen.

Die Krystallform der übermangansauren Baryterde (Fig. 12) ist, was sowohl die primitive Form anbetrifft, als die sekundären Flächen und die Winkel, vollkommen der des wasserfreien schwefelsauren oder selensauren Natrons gleich; ich habe diese Form schon in einer früheren Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 12, S. 138, und Abhandl. 14 dieses Werkes) beschrieben und die Winkel dort angegeben. Die Fläche e, die dort noch nicht erwähnt ist, habe ich später beobachtet.

Dieselbe Uebereinstimmung, welche die Krystallformen des überchlorsauren und übermangansauren Kalis und Ammoniaks mit denen der schwefelsauren Baryterde, Strontianerde und des schwefelsauren Bleioxyds zeigen, findet gleichfalls zwischen denen der übermangansauren Baryterde, des schwefelsauren Natrons oder des schwefelsauren Silberoxyds statt. Es scheint, als wenn das Gesetz dieser Erscheinung, wovon ich schon mehrere Beispiele bei verschiedenen Gelegenheiten angeführt habe, sehr versteckt liege, und dass die Entdeckung desselben vielleicht zugleich das Gesetz für die Berechnung der Krystallformen der zusammengesetzten Substanzen aus denen ihrer elementaren Bestandtheile geben werde.

Für den Zusammenhang der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung ist die gleiche Krystallform der übermangansauren und überchlorsauren Verbindung deswegen von Wichtigkeit, weil dadurch der grösste Theil der Metalle mit mehreren einfachen gasförmigen Substanzen verglichen werden kann. Dadurch, dass das Mangan in der niedrigsten Oxydationsstufe mit der Kalkerde, dem Kupferoxyd, dem Eisenoxydul u. s. w. isomorph ist, als Manganoxyd mit Eisenoxyd, Chromoxyd und Thonerde, als Mangansäure mit Chromsäure, Schwefelsäure und Selensäure und als Uebermangansäure mit Ueberchlorsäure isomorph ist, kann man die angeführten Metalle, den Schwefel und das Selen mit dem Sauerstoff, dem Jod, dem Brom und dem Chlor vergleichen.

Hierüber äussert sich Berzelius im vorstehend angegebenen Auszug:

Mitscherlich hat endlich seine Untersuchung über die Mangansäure mitgetheilt und hat angegeben, wie er zu dem unerwarteten Resultat gelangt ist, dass dieses Metall zwei Säuren hat, von denen die eine, die Mangansäure,

aus 1 Atom Mangan und 3 Atomen Sauerstoff, und die andere, die Mitscherlich Uebermangansäure nennt, aus 2 Atomen Mangan und 7 Atomen Sauerstoff besteht.... (Hier folgt längerer Auszug.)

Pelouze schreibt an Mitscherlich am 30. Juni 1832:

Ich habe mit grossem Interesse Ihre Abhandlung über die Mangan- und Uebermangansäuren gelesen. Das Studium dieser so ausserordentlich leicht zersetzbaren Körper muss Ihnen grosse Schwierigkeiten gemacht haben.

Deutschland ist in Wahrheit heute von allen Ländern Europas dasjenige, wo man mit dem grössten Erfolge dem Studium der Chemie obliegt. Frankreich und besonders England sind unendlich weit hinter Deutschland zurückgeblieben.

25.

Ueber die salpetrichte Säure,

einige Verbindungen derselben und Schwefelsäuredarstellung.

(Vergl. Abhandlung 17 und 21 dieses Werkes.)

Schw. J. 63 (Jahrb. 3), 1831, S. 109—118; ausserdem veröffentlicht im Pharm. Centr. Bl. 2, 1831, S. 650—656; Auszüge aus dem Lehrb., 1. Aufl., Bd. 1, S. 342—346, 352—353, 360—363.

Lässt man Sauerstoffgas aus einem Gasbehälter und Stickstoffoxyd aus einem anderen, in einem solchen Verhältnisse, dass auf 4 Maass Stickstoffoxyd 1 Maass Sauerstoff kommt, in ein langes und enges Rohr hineintreten, dessen anderes Ende in eine kleine Flasche hineingeht, so erhält man, wenn man das Rohr und die Flasche vermittelst Chlorcalcium und Schnee bis — 20° erkaltet, eine Flüssigkeit, welche so flüchtig ist, dass man sie nur in einem zugeblasenen Gefäss aufbewahren kann; bei der gewöhnlichen Temperatur ist sie grün gefärbt, bei — 20° farblos. Mit Wasser in Berührung gebracht, wird diese Flüssigkeit, welche salpetrichte Säure ist, augenblicklich in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerlegt; 3 Theile derselben zerlegen sich so, wie ich gleich unten anführen werde, dass 2 Theile Stickstoffoxyd bilden, indem sie Sauerstoff an den dritten, welcher in Salpetersäure umgeändert wird, abgeben. Aus diesem Grunde kann man weder die salpetrichte Säure, obgleich sie viele krystallisirte Verbindungen liefert, aus diesen unzersetzt ausscheiden, noch die salpetrichte Säure direkt mit Basen zu Salzen verbinden.

Die salpetrichtsauren Salze erhält man, wenn man salpetersaures Natron in einem hessischen Tiegel so lange durch Glühen zersetzt, wobei reines Sauerstoffgas entweicht, bis eine kleine Quantität der schmelzenden Masse, in Wasser aufgelöst, eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr weiss, sondern etwas bräunlich fällt.

Der weisse Niederschlag ist salpetrichtsaures Silberoxyd; die bräunliche Färbung rührt von etwas Silberoxyd her, welches niedergeschlagen wird, wenn durch Zerstörung des salpetrichtsauren Salzes freies Natron entstanden ist. Man löst die geschmolzene Masse, welche aus salpetersaurem Natron, salpetrichtsaurem Natron und etwas Natron besteht, in Wasser auf und fällt damit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd; salpetrichtsaures Silberoxyd, welches nur in 120 Theilen kalten Wassers löslich ist, und etwas Silberoxyd fällt nieder. Der abfiltrirte Niederschlag wird in kochendem Wasser aufgelöst, das unauflösliche Silberoxyd abfiltrirt, und aus der Auflösung krystallisirt das salpetrichtsaure Silberoxyd heraus. Reibt man dieses mit einer Auflösung von Chlormetallen, z. B. von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorbarium, Chlorblei, zusammen, so bildet sich Chlorsilber, der Sauerstoff des Silberoxyds tritt an die Metalle, und die salpetrichte Säure verbindet sich mit den Oxyden derselben. Das salpetrichtsaure Natron, die salpetrichtsaure Baryterde und die salpetrichtsaure Strontianerde kann man leicht in schönen Krystallen erhalten, welche an der Luft sich nicht verändern. Das salpetrichtsaure Kali, das salpetrichtsaure Manganoxydul, die salpetrichtsaure Bittererde und die salpetrichtsaure Kalkerde sind sehr leicht in Wasser löslich und zerfliessen an der Luft. Das salpetrichtsaure Kali verbindet sich mit den meisten salpetrichtsauren Salzen zu Doppelsalzen. Das salpetrichtsaure Bleioxyd kann man auch erhalten, wenn man salpetersaures Bleioxyd mit metallischem Blei digerirt; die Salpetersäure giebt Sauerstoff an das Blei ab, und es entsteht ein salpetrichtsaures Bleioxyd mit Ueberschuss von Bleioxyd. Die salpetrichtsauren Salze der Erden und Alkalien verändern die rothe Farbe der Pflanzen in eine blaue. Setzt man zu den Auflösungen der salpetrichtsauren Salze eine Säure, z. B. Schwefelsäure oder Essigsäure, hinzu, so wird die salpetrichte Säure ausgeschieden, welche, wie ich schon von der tropfbar flüssigen angeführt habe, in Stickstoffoxyd, welches entweicht, und in Salpetersäure, welche in der Auflösung zurückbleibt, sich zerlegt; die Kohlensäure zerlegt die salpetrichtsauren Salze nicht.

Die salpetrichte Säure verhält sich, da sie nur eine schwache Säure ist, ebenso wie das Wasser, gegen stärkere Säuren als eine schwache Basis; sie verbindet sich z. B. mit der Salpetersäure und der Schwefelsäure. Die Verbindung der salpetrichten Säure mit der Salpetersäure erhält man, wenn die Salpetersäure aus ihren Verbindungen entweder bei einer hohen Temperatur, bei der Rothglühhitze, ausgeschieden wird, oder wenn sie die zu ihrer Existenz nöthige Menge Wasser nicht erhalten kann. Die salpetrichte Salpetersäure bildet sich in dieser Weise in grosser Menge am Ende der Destillation der Salpetersäure, wenn man zum Salpeter nur so viel Schwefelsäure hinzugesetzt hat, als

nöthig ist, nur neutrales schwefelsaures Kali zu bilden. Die Retorte und Vorlage füllen sich in der zweiten Hälfte der Operation mit rothen Dämpfen, Sauerstoff entweicht, und die salpetrichte Salpetersäure wird von der schon übergegangenen Salpetersäure vollständig absorbirt. Die rothe Flüssigkeit, welche man so erhält, ist unter dem Namen der rauchenden Salpetersäure bekannt; sie besteht aus einer Auflösung der salpetrichten Salpetersäure im ersten Hydrate der Salpetersäure. Setzt man Wasser zu der salpetrichten Salpetersäure hinzu, so wird sie zerlegt, Stickstoffoxyd entwickelt sich, und Salpetersäure verbindet sich mit dem Wasser; bei dieser Zersetzung zeigt sie einen Farbenwechsel, ihre Farbe geht aus dem Rothen ins Gelbe, Grüne und Blaue über, je nachdem man mehr Wasser zusetzt, und zuletzt wird sie ganz farblos. Die Zerlegung der salpetrichten Salpetersäure in Salpetersäure und Stickstoffoxyd durch das Wasser findet nur durch die Verwandtschaft desselben zur Salpetersäure statt; in der rauchenden Salpetersäure, in welcher das Wasser im Hydrate schon chemisch gebunden ist, kann es nicht mehr auf die darin aufgelöste salpetrichte Salpetersäure wirken. Wenn man in einer Retorte, deren Hals luftdicht verbunden ist, mit einem langen Rohre, dessen Spitze in eine Flasche geht, rauchende Salpetersäure sehr vorsichtig destillirt, so verdichten sich, wenn man das Rohr und die Flasche mit einer kaltmachenden Mischung umgiebt, zwei durch ihr spezifisches Gewicht verschiedene Flüssigkeiten, welche, wenn man sie miteinander schüttelt, sich wie Oel und Wasser gegeneinander verhalten. Die leichtere Flüssigkeit ist salpetrichte Salpetersäure, in der eine kleine Menge des ersten Hydrats aufgelöst enthalten ist, wovon man sie durch eine vorsichtige Destillation trennt, die schwerere eine konzentrirte Auflösung der salpetrichten Salpetersäure im ersten Hydrat der Salpetersäure, welches davon nicht mehr als ungefähr die Hälfte dem Gewichte nach aufzulösen im Stande ist. Man erhält die salpetrichte Salpetersäure gleichfalls und zwar sehr rein, wenn man salpetersaures Bleioxyd, welches man vorher durch Erhitzen von allem mechanisch eingeschlossenen Wasser vollständig befreit hat, in einer Retorte bei einer erhöhten Temperatur zerlegt, und die sich entwickelnde salpetrichte Salpetersäure in derselben Weise, welche ich soeben angeführt habe, erkaltet.

Die salpetrichte Salpetersäure ist eine pomeranzengelbe Flüssigkeit von 1,42 spezifischem Gewicht und kocht bei 28°, ihr Gas zeichnet sich durch eine intensive rothe Farbe aus.

Die salpetrichte Säure vereinigt sich in ganz ähnlicher Weise wie mit der Salpetersäure, auch mit der Schwefelsäure zu einer eigenthümlichen Verbindung, welches hinreichend beweist, dass die salpetrichte Salpetersäure eine Verbindung zweier Säuren sei und nicht etwa, wie

es in einigen Lehrbüchern angenommen wird, eine eigene Oxydationsstufe des Stickstoffs bildet, welche man salpetrichte Säure genannt hat; für die Benennung Säure hat man um so weniger einen Grund, da man durchaus keine Verbindung mit dieser Substanz kennt.

Die salpetrichte Salpetersäure hat man über glühende Kupferspäne geleitet; der Sauerstoff bleibt beim Kupfer und wird durch die Gewichtszunahme desselben bestimmt; der Stickstoff entwickelt sich als Gas und wird aufgefangen. Die Salpetersäure ist nach diesem Versuche mit der salpetrichten Säure so verbunden, dass der Stickstoffgehalt in beiden gleich ist, und der Sauerstoff sich wie 5 : 3 verhält.

Glüht man salpetrichtsaures Silberoxyd, so erhält man metallisches Silber und keine Spur von Wasser, den Sauerstoffgehalt des Silberoxyds kennt man durch andere Versuche. Aus dem Verluste beim Glühen kann man also die salpetrichte Säure berechnen, welche mit dem Silberoxyde verbunden war. Setzt man zu einer gewogenen Quantität salpetrichtsauren Silberoxyds, welches man in Wasser aufgelöst hat, Schwefelsäure bis zur vollständigen Zerlegung der Verbindung hinzu, so entweicht Stickstoffoxyd, und in der Flüssigkeit ist alsdann Schwefelsäure, Silberoxyd und Salpetersäure enthalten; setzt man zu dieser eine Auflösung von Baryterde, so verbinden sich die Säuren damit, schwefelsaure Baryterde und Silberoxyd sondern sich als unlöslich aus und werden durch Filtration getrennt. Durch die Auflösung leitet man kohlensaures Gas, um die überschüssig hinzugesetzte Baryterde als kohlensaure Baryterde, welche fast ganz unlöslich ist, daraus abzuscheiden; die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft, in wenig Wasser aufgelöst und filtrirt, um die letzte Menge kohlensaurer Baryterde abzuscheiden. Die Flüssigkeit wird alsdann wieder abgedampft, und aus der salpetersauren Baryterde, die man so erhält, und deren Zusammensetzung man durch andere Versuche kennt, wird das Gewicht der Salpetersäure bestimmt, welche dadurch entstand, dass ein Theil der salpetrichten Säure ihren Sauerstoff an den anderen abgab und als Stickstoffoxyd entwich. Zieht man das Gewicht der so erhaltenen Salpetersäure von dem Gewichte der in der angewandten Quantität des Silbersalzes enthaltenen salpetrichten Säure ab, so erhält man das Gewicht des entwickelten Stickstoffoxydes. Aus diesem Versuche findet man, dass der Stickstoff der erhaltenen Salpetersäure zu dem des Stickstoffoxyds sich wie 1 : 2 verhält. Ein Maass Stickstoff ist in der Salpetersäure mit $2\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoff, und 2 Maass Stickstoff sind im Stickstoffoxyde mit 2 Maass Sauerstoff verbunden. Folglich sind in der salpetrichten Säure 3 Maass Stickstoff mit $4\frac{1}{2}$ Maass, oder 1 Maass mit $1\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoff vereinigt; dem Gewichte nach also in 100 Theilen salpetrichter Säure 62,86 Sauerstoff und 37,14 Stickstoff enthalten. Aus

dem angeführten Versuche findet man gleichfalls, da man den Sauerstoff des Silberoxydes kennt, dass der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure in den neutralen salpetrichtsauren Salzen sich wie 1 : 3 verhält; die Sättigungskapazität der salpetrichten Säure beträgt also $\left(\frac{62,86}{3}\right)$ 20,953.

Die Darstellung der englischen oder der gewöhnlichen Schwefelsäure beruht darauf, dass, wenn schweflichte Säure, welche man durch Verbrennen des Schwefels in atmosphärischer Luft erzeugt, mit Stickstoffoxyd und feuchter atmosphärischer Luft gemengt wird, Stickstoffoxyd sich mit dem Sauerstoffe der Luft verbindet und salpetrichte Säure bildet, welche den erhaltenen Sauerstoff an die schweflichte Säure abgiebt, die dadurch in Schwefelsäure umgeändert wird. Im Kleinen kann man diesen Versuch in einem grossen Glasgefäss anstellen, in welches man aus einem Kolben schweflichte Säure, die man, wie ich bald weitläufiger anführen werde, durch Erhitzen von Schwefelsäure mit zerschnittenem Kupferblech dargestellt, hineintreten lässt; sobald die schweflichte Säure anfängt, sich zu entwickeln, giesst man Salpetersäure auf zerschnittenes Kupferblech, welches sich in einem anderen Kolben befindet. Ohne dass man Wärme anzuwenden nöthig hat, wirkt das Kupferblech auf die Salpetersäure, und Stickstoffoxyd tritt in das grosse Glasgefäss; rothe Dämpfe, salpetrichte Säure nämlich, werden dadurch, dass es Sauerstoff aus der Luft, welche sich in dem Gefässe befindet, aufnimmt, gebildet und diese geben an die schweflichte Säure den erhaltenen Sauerstoff ab, welche sich damit zu Schwefelsäure verbindet. Eine nothwendige Bedingung zur Schwefelsäurebildung ist zwar, dass etwas Feuchtigkeit gegenwärtig sei, denn trockene schweflichte Säure wirkt nicht auf salpetrichte Säure; das Stickstoffoxyd enthält jedoch hinreichend Wasserdämpfe beigemengt, auch kann man auf den Boden des Glasgefässes etwas Wasser giessen. Leitet man die Operation so, dass man in das Glasgefäss einen grossen Ueberschuss von atmosphärischer Luft und schweflichter Säure hineintreten lässt und Luft durch ein Rohr hineinbläst, so bildet sich fortdauernd Schwefelsäure, welche niederfällt und von dem unten im Glasgefässe befindlichen Wasser aufgenommen wird. Da die Umwandlung der schweflichten Säure in Schwefelsäure darauf beruht, dass das Stickstoffoxyd aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und dieses an die schweflichte Säure abgiebt, so kann, indem dieser Prozess viele Male sich wiederholt, eine sehr kleine Menge Stickstoffoxyd dazu dienen, um aus einer grossen Menge atmosphärischer Luft den Sauerstoff auf eine grosse Menge schweflichter Säure zu übertragen; zuletzt bleibt Stickstoffoxyd bei der ihres Sauerstoffs beraubten Luft, welche aus dem Gefässe herausgeschafft werden

muss, um neuer Luft Platz zu machen, beigemengt zurück und kann nicht weiter benutzt werden. Im Grossen rechnet man, dass bei dieser Bildung der Schwefelsäure auf 100 Theile Schwefel, oder auf 199,42 schweflichter Säure, ungefähr 2,96 Stickstoffoxyd nothwendig sind; da diese nur 1,58 Sauerstoff enthalten, so sieht man daraus, dass das Stickstoffoxyd durch seinen Sauerstoffgehalt zur Bildung der Schwefelsäure nichts hat beitragen können.

Leitet man die Operation in dem Glasgefässe dagegen so, dass eine grosse Menge Stickstoffoxyd mit schweflichter Säure und atmosphärischer Luft sich mischt, so bemerkt man, wie ein fester Körper sich bildet, der theils an die Wände des Gefässes sich ansetzt, theils in der Mitte desselben in krystallinischen Flittern ganz dem Schnee ähnlich erscheint und zu Boden fällt; dieser Körper ist eine Verbindung von Schwefelsäure mit salpetrichter Säure, welche ich schon früher erwähnt habe. Kommt dieser krystallisirte Körper mit Wasser in Berührung, so zersetzt er sich in Schwefelsäure und in Salpetersäure, welche vom Wasser aufgelöst werden, und in Stickstoffoxyd, welches entweicht; findet bei der Darstellung der Schwefelsäure die Bildung dieses festen Körpers statt, so muss man, da bei seiner Zersetzung ein Drittel der salpetrichten Säure für den weiteren Prozess verloren geht, eine grosse Menge Stickstoff anwenden, wenn die Schwefelsäurebildung nicht bald aufhören soll. Wenn man vieles und reines Wasser auf den Boden der Flasche geschüttet hat, so verschluckt dieses die schweflichte Säure, und die Schwefelsäurebildung wird dadurch gleichfalls verhindert.*)

Alle diese Erscheinungen, welche man so im Kleinen verfolgen kann, wiederholen sich bei der Darstellung der Schwefelsäure im Grossen; durch eine genaue Berücksichtigung der Umstände, welche dabei stattfinden, ist man dahin gelangt, den Schwefel, welchen man anwendet, mit einem Aufwande von höchstens 8 pCt. Salpeter fast ohne Verlust in Schwefelsäure zu verwandeln.

*) Man vergleiche damit Gaultier de Claubrys Untersuchungen über diesen Gegenstand im 11. Hefte des Schweiggerschen Jahrbuchs.

26.

Ueber die salpetrichte Säure

und einige Verbindungen derselben.

(Vergl. Abhandlung 25 dieses Werkes.)

Diese Abhandlung ist nach einem im Nachlass gefundenen Manuskript wortgetreu wiedergegeben; sie enthält einige kleine Wiederholungen von dem vorstehenden Auszug.

Scheele hat zuerst einige Erscheinungen beobachtet, von welchen wir jetzt wissen, das sie von der salpetrichten Säure herrühren; von Priestley, Berthollet und Davy, Proust und Dalton sind zu diesen Beobachtungen mehrere interessante hinzugefügt worden. Von Berzelius und Chevreuil wurden zuerst krystallisirte Verbindungen der salpetrichten Säure entdeckt und daraus die Zusammensetzung der salpetrichten Säure mit Sicherheit bestimmt. Gay-Lussac entdeckte nur die salpetrichte Salpetersäure, und Dulong stellte die salpetrichte Säure und die salpetrichte Salpetersäure tropfbarflüssig dar. Die Existenz der letzteren war schon von Berzelius vorausgesehen; tropfbarflüssig hatte sie dargestellt Gay-Lussac schon gesehen, aber für etwas Anderes angesehen. Ausser dem krystallisirten basischen salpetrichtsauren Bleioxyd ist bisher noch keine krystallisirbare Verbindung dieser Säure untersucht worden und selbst die Form dieser Verbindung lässt sich nicht gut bestimmen. Als daher Herr Professor Fischer in Berlin die Beobachtung machte, dass der bis zu einem bestimmten Punkte geglühte Salpeter einen schwer löslichen Niederschlag mit den auflöslichen Silbersalzen giebt, so habe ich diese Gelegenheit sogleich benutzt, um mir die krystallisirbaren salpetrichtsauren Salze, welche man nun bequem vermittelst des salpetrichtsauren Silberoxyds darstellen kann, zur Untersuchung der Krystallform dieser Salze zu verschaffen. Herr Professor Fischer glaubte, dass in diesen Verbindungen Stickstoffoxyd enthalten sei, sowie schon früher gleichfalls (Name unleserlich) meinte, dass der bis zu einem bestimmten Punkte geglühte Salpeter eine Stickstoffoxydverbindung enthalte. Herr Professor Fischer hat gleichfalls die Existenz der Doppelsalze angegeben.

Darstellung der salpetrichtsauren Salze.

Man erhält sowohl, wenn man salpetersaures Kali, als wenn man salpetersaures Natron bis zu einem bestimmten Punkte glüht, salpetrichtsaure Verbindungen, da aber, wenn man Silbersalze durch erhitzten Salpeter fällt, man einen Niederschlag erhält, welcher aus salpetrichtsaurem Kali

und salpetrichtsaurem Silberoxyd besteht, so ist das salpetersaure Natron vorzuziehen, welches ausserdem leichter als das Kalisalz zersetzt wird und allgemein im Handel verbreitet ist. Wenn diese Salze zersetzt werden, so entwickelt sich zuerst reines Sauerstoffgas, und erst später wird auch die Säure des salpetrichtsauren Salzes zersetzt. Je mehr die Zersetzung fortschreitet, um so dickflüssiger wird die Masse, so dass man aus dieser Ursache nie das salpetersaure Salz vollständig in das salpetrichtsaure umändern kann; es steigt nämlich an den Wänden des Tiegels häufig die Hitze so hoch, dass das salpetrichtsaure Salz dort zerlegt wird, während in der Mitte der Masse noch viel unzerlegtes salpetersaures Salz vorhanden ist. Durch häufiges Umrühren kann man diesem Uebelstand etwas abhelfen; sobald man bemerkt, dass das salpetrichtsaure Salz sich zerlegt, so hört man auf zu heizen. Man kann diesen Punkt leicht entdecken, wenn man eine kleine Quantität der geschmolzenen Masse in Wasser auflöst; enthält die Auflösung freies Alkali, so muss man aufhören. Das neutrale salpetrichtsaure Natron reagirt wie das kohlensaure basisch; durch die Pigmente kann man also das freie Alkali nicht entdecken; durch eine neutrale Silberauflösung kann man es aber leicht auffinden.*) Salpetrichtsaures Natron bewirkt darin einen weissen, schwachgelblichen Niederschlag, freies Natron dagegen einen braunen. Die erkaltete Masse wird in Wasser aufgelöst und zu der Auflösung salpetersaures Silberoxyd so lange zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Der filtrirte und etwas ausgewaschene Niederschlag wird wieder in kochendem Wasser aufgelöst, und aus der filtrirten heissen Auflösung krystallisirt das salpetrichtsaure Silberoxyd rein heraus Sowohl die Flüssigkeit, woraus das salpetrichtsaure Silberoxyd herauskrystallisirt ist, als die, welche noch unzersetztes salpetersaures Natron enthält, dampft man ab und dann gewinnt man noch das darin aufgelöste Salz und aus diesem das unzersetzte salpetersaure Natron.

*) Auf gleiche Weise kann man dadurch gleichfalls freies Natron oder Kali in einer Auflösung der kohlensauren Verbindung dieser Basen entdecken. Das kohlensaure Silberoxyd ist weiss; setzt man zu einer Auflösung der alkalischen Salze einen Tropfen einer Silberauflösung hinzu, und erhält man einen weissen Niederschlag, so ist keine Spur freies Alkali darin enthalten; war dieses aber vorhanden, so erhält man entweder sogleich einen braunen Niederschlag, oder, wenn sich auch beim ersten Hineinfallen des Tropfens ein weisser Niederschlag bildet, welches der Fall ist, wenn bei einer grossen Quantität des kohlensauren Salzes nur sehr wenig freies Alkali vorhanden ist, so wird dieser beim Herumrühren braun, indem das freie Alkali das kohlensaure Silberoxyd zerlegt. Man kann auf diese Weise zeigen, dass, wenn man zu der konzentrirtesten Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron Kalkerde hinzusetzt, jedes Mal etwas von dem kohlensauren Salz zerlegt wird. Vollständig geschieht dies aber nur, wie Liebig so überraschend gezeigt hat, wenn man das kohlensaure Salz in zehn Theilen Wasser auflöst.

Analyse der salpetrichtsauren Salze.

Zu dieser Untersuchung eignen sich besonders gut das salpetrichtsaure Silberoxyd und die salpetrichtsaure Baryterde; beide Salze krystallisiren sehr gut und leicht und verändern sich nicht an der Luft. Setzt man zu einer Auflösung eines salpetrichtsauren Salzes Schwefelsäure oder eine andere starke Säure, so dass die salpetrichte Säure ausgeschieden wird, so zerlegt sich diese so, dass Stickstoffoxyd und Salpetersäure gebildet werden, indem nämlich von drei Antheilen Säure zwei ein Drittel ihres Sauerstoffes an den dritten Antheil abgeben; das Stickstoffoxyd entweicht, und die Salpetersäure bleibt in der Auflösung; daher rührt es, dass, wenn man salpetrichtsaure Salze beim Ausschluss der atmosphärischen Luft zerlegt, man die rothen Dämpfe der salpetrichten Säure nicht bemerkt. Bei der Analyse des Salzes ist es hinreichend, die Basis und die bei der Zersetzung gebildete Salpetersäure zu bestimmen. Das Silbersalz enthält kein Krystallisationswasser; bei Barytsalzen wurde dieses durch vorsichtiges Erhitzen bestimmt.

Das Silbersalz lässt geglüht metallisches Silber zurück, welches in einem Versuch 69,85 und im zweiten 70,32 beträgt; nach dem ersteren enthält also das Salz 75,52 Silberoxyd, nach dem zweiten 75,02. Nach einem dritten Versuch, in welchem das Silber durch Fällung mit Chlorwasserstoffsäure bestimmt wurde, enthält es 75,52 Silberoxyd. Um die bei der Zersetzung des Salzes durch Schwefelsäure gebildete Salpetersäure zu bestimmen, wurde eine gewogene Quantität des Salzes in einer tubulirten Retorte mit Wasser übergossen, und der Tubulus wurde mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen; in das eine Loch des Korkes ging ein Rohr, welches mit einem Apparat, in dem Kohlensäure entwickelt wurde, verbunden war, und durch das andere ein Trichter, dessen unteres Ende bis unter die Flüssigkeit reichte; an dem Hals war eine Vorlage mit doppeltem Tubulus befestigt; aus dem zweiten Tubulus konnten Dämpfe, die aus dem Apparat entweichen sollten, fortgehen. Zuerst wurde so lange Kohlensäure entwickelt, bis der ganze Apparat damit angefüllt war, dann wurde die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt und allmählich sehr verdünnte Schwefelsäure durch den Trichter hinzugesetzt; die Zersetzung fand unter der fortdauernden Entwickelung von Kohlensäure statt, welche auch, als das Salz zersetzt war, so lange fortgesetzt wurde, bis alles Stickstoffoxyd aus dem Apparat ausgetrieben war; die Flüssigkeit aus der Retorte und der Vorlage wurde alsdann mit Barytauflösung etwas übersättigt und durch Filtration von der schwefelsauren Baryterde und dem Silberoxyd getrennt; durch Kohlensäure wurde dann die überschüssig zugesetzte Baryterde ausgeschieden und die Auflösung zum Trocknen abgedampft, in wenig Wasser aufgelöst, noch einmal

filtrirt und die kohlensaure Baryterde, welche in der Flüssigkeit aufgelöst geblieben war, abgeschieden und dann zur Trockne abgedampft, erwärmt und gewogen; die so erhaltene Salpetersäure schwankte zwischen 8 bis 10 pCt. bei verschiedenen Versuchen. Diese wurden jedoch alle so angestellt, dass ich nie zu viel Salpetersäure bekam, sondern durch die durchströmenden Gasarten immer etwas verlieren musste; der Theorie nach sollte die erhaltene Salpetersäure 11,04 pCt. betragen, und das salpetrichtsaure Silber bestände danach aus

75,32 Silberoxyd,
24,68 salpetrichter Säure.

Das Barytsalz enthält eine Proportion Krystallwasser und besteht demnach aus

61,88 Baryterde,
30,85 salpetrichter Säure,
7,27 Wasser.

Die Baryterde wurde vermittelst Schwefelsäure bestimmt; in einem Versuch erhielt ich 61,30 pCt., in einem zweiten 62,04 Baryterde. Zur Bestimmung der gebildeten Salpetersäure bei der Zersetzung des Barytsalzes durch Schwefelsäure wurde dieselbe Methode wie beim Silbersalz angewendet; in einem Versuch erhielt ich 13,53 pCt., in einem zweiten 13,25 Salpetersäure; zu dem ersten wurden 3,465 g, zum zweiten 2,9015 g salpetrichtsaure Baryterde angewandt. Die neutrale salpetrichtsaure Baryterde hätte der Theorie nach 14,8 pCt. Salpetersäure geben sollen. Bei der Zerlegung des Barytsalzes findet einiger Verlust an Salpetersäure statt, weil es als Auflösung angewendet werden kann, so dass die ausgeschiedene salpetrichte Säure sogleich mit viel Wasser in Berührung kommt. Beim Silbersalz tritt jedoch manchmal der Fall ein, dass, da es wegen seiner Schwerlöslickeit nicht ganz aufgelöst werden kann, bei der Zersetzung desselben zuweilen rothe Dämpfe weggeführt werden.

Vermittelst des Silbersalzes wurden die anderen salpetrichtsauren Salze dargestellt, indem eine Auflösung eines Chlormetalls in dem zur genauen Zersetzung nöthigen Verhältnisse mit dem Silbersalze zusammengerieben wurde.

Es folgt also aus dieser Untersuchung, dass die Verbindung, welche man durch Glühen der salpetersauren alkalischen Salze sowie die Verbindung, welche man durch Uebertragung der darin enthaltenen Säure an andere Basen erhält, Verbindungen von salpetrichter Säure mit der Basis sind. Stickstoffoxydverbindungen habe ich vergebens darzustellen versucht; wenn man das salpetrichtsaure Salz durch Glühen zerlegt und die geglühte Masse in Wasser auflöst, so enthält die Auflösung keine Stickstoffverbindung, sondern freies Alkali.

Die salpetrichtsauren Salze.

Das salpetrichtsaure Silberoxyd ist ein weisses, in Nadeln krystallisirendes Salz; gewöhnlich kann man darin die Seitenflächen eines Prismas von 120° mit der sekundären Fläche g bestimmen; Endflächen beobachtet man selten, sie sind fast nie genau zu bestimmen; eine Auflösung, aus welcher bei 15° das überschüssig aufgelöste herauskrystallisirt war, wurde mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und das Chlorsilber gewogen; danach war in 120 Theilen Wasser 1 Theil salpetrichtsaures Silberoxyd aufgelöst.

Mit Ammoniak löst es sich leicht auf; wendet man konzentrirtes Ammoniak an, so krystallisirt, wenn man die Auflösung hinstellt, ein Doppelsalz von salpetrichtsaurem Ammoniak und Silberoxydammoniak heraus; geglüht hinterliess es nur Silber.

In verschlossenen Gefässen aufbewahrt, verändern sich die Krystalle nicht; der Luft ausgesetzt verlieren sie Ammoniak; sie lösen sich leicht in Wasser auf; abgedampft zersetzen sie sich, indem aus der Verbindung Ammoniak entweicht; deswegen erhält man diese Verbindung auch nicht, wenn man eine verdünnte Ammoniakauflösung anwendet.

Die Form dieser Krystalle ist ein quadratisches Prisma P M mit den Flächen h und a; a neigt sich gegen P unter 140°.

Das salpetrichtsaure Kali erhält man nur rein, wenn man salpetrichtsaures Silberoxyd mit Chlorkalium zerlegt; es ist ein deliquescirendes Salz, welches man als krystallinische Masse erhalten kann, wenn man die Auflösung abdampft. Die Krystallform des Salzes ist nicht zu bestimmen.

Das salpetrichtsaure Silberoxydkali erhält man, wenn man geglühten Salpeter mit salpetersaurem Silberoxyd fällt; dieses Doppelsalz ist fast so unlöslich wie das salpetrichtsaure Silberoxyd und aus der wässerigen Auflösung nicht in bestimmbaren Krystallen zu erhalten; es löst sich leicht in Ammoniak auf, und wenn man die Auflösung verdampfen lässt, so erhält man es in schönen Krystallen. Werden die Krystalle erhitzt, so scheidet sich metallisches Silber aus, und salpetersaures Kali bildet sich. Die Krystalle wurden mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt und das Silber als Chlorsilber und das Kali als Chlorkalium bestimmt; um den Wassergehalt zu bestimmen, wurde es erwärmt; in 100 Theilen enthielt es nach dieser Untersuchung

44,89 Silberoxyd,
22,26 Kali,
5,065 Wasser,
27,785 salpetrichte Säure.

Wenn darin gleiche Proportionen salpetrichtsaures Kali und Silberoxyd und eine Proportion Wasser enthalten ist, so sollte es in 100 Theilen bestehen aus:

46,70 Silberoxyd,
18,98 Kali,
3,63 Wasser,
30,69 salpetrichter Säure.

Die Krystallform dieses Salzes ist ein Rhombenoktaëder o mit den Flächen $\frac{1}{3}$ o a $\frac{1}{2}$ a h und P

a : P = 113°
o : P = 117°
$\frac{1}{2}$o : P = 135°

Das salpetrichtsaure Natron erhält man nur rein, wenn man es wie das salpetrichtsaure Kali darstellt; in feuchter Luft zerfliesst es; in trockener Luft erhält es sich; es lässt sich durch langsames Abdampfen der Auflösung in Krystallen erhalten.

Die Krystalle enthalten kein Krystallisationswasser; sie schmelzen wie das salpetrichtsaure Kali noch vor der Rothglühhitze. Ihre Form ist ein rhombisches Prisma M P mit den Flächen h a und e.

M : h = 124°
M′ : M″ = 112°
a : P = 135°
e′ : e″ = 112°

Das salpetrichtsaure Ammoniak kann man weder durch Abdampfen bei erhöhter Temperatur noch unter der Luftpumpe in Krystallen erhalten; es zersetzt sich in beiden Fällen auf die von Berzelius angegebene Weise.*)

Die salpetrichtsaure Baryterde erhält man in schönen Krystallen, welche sich an der Luft nicht verändern; ihre Zusammensetzung habe ich schon angeführt; sie lösen sich leicht in Wasser auf. Ihre Form ist ein gerades sechsflächiges Prisma PM mit den Flächen o und $\frac{1}{2}$o.

M : M = 120°
o : M = 162°

Die salpetrichtsaure Strontianerde lässt sich gleichfalls in luftbeständigen Krystallen darstellen, welche jedoch keine Bestimmung ihrer Form zulassen. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser.

Gold- und Quecksilbersalze werden reducirt, wenn man zu ihren neutralen Auflösungen salpetrichtsaures Natron setzt, dasselbe findet auch

*) Berzelius' Lehrbuch der Chemie, Bd. II, S. 565.

bei den Platinaverbindungen statt; das schwefelsaure Eisenoxyd wird, damit versetzt, in ein basisches Eisenoxydsalz umgeändert.

Der grösste Theil der übrigen Metalloxyde, wie z. B. die Kalkerde, Talkerde, das Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Zinkoxyd u. s. w. liefern mit der salpetrichten Säure zerfliessliche Salze. Mit einer grossen Anzahl derselben verbindet sich das salpetrichtsaure Kali zu Doppelsalzen, wovon Herr Professor Fischer schon mehrere als Stickstoffverbindungen angegeben hat.

Die salpetrichte Salpetersäure und die salpetrichte Schwefelsäure.

Die salpetrichte Säure verbindet sich auf ähnliche Weise wie die Chromsäure oder das Wasser mit starken Säuren wie mit Basen; die salpetrichte Salpetersäure erhält man bei verschiedenen Gelegenheiten, wenn man trockenes Sauerstoffgas im Ueberschuss zu trockenem Stickstoffoxydgase treten lässt, insbesondere wenn die Salpetersäure dadurch, dass sie die zu ihrer Existenz nöthige Menge Wasser nicht erhalten kann, zerlegt wird, z. B. bei der Destillation des Salpeters mit Schwefelsäure und des salpetersauren Bleioxyds. Aus dem salpetersauren Bleioxyd erhält man sie am leichtesten und am reinsten. Nach Dulongs Untersuchung besteht sie aus gleichen Proportionen salpetrichter Säure und Salpetersäure, so dass also auf 1 Maass Stickstoff 2 Maass Sauerstoff kommen. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts der gasförmigen salpetrichten Salpetersäure ist von Interesse, weil man daraus auf das spezifische Gewicht der salpetrichten Säure und Salpetersäure einen Schluss machen kann; ich habe es daher nicht für unzweckmässig gehalten, diese schwierige Bestimmung zu machen. Ich habe dabei ungefähr dieselbe Methode befolgt, welche Dumas bei ähnlichen Bestimmungen angewandt hat. Ich habe dazu Glasröhren, welche eine Kapazität von ungefähr 160 ccm haben, angewandt.

In einem Versuch betrug das spezifische Gewicht 1,71, in einem zweiten 1,73; wenn die Verbindung aus einem Maass Stickstoff und zwei Maass Sauerstoff besteht, so müsste das spezifische Gewicht 1,59 betragen haben, welches so nahe als möglich bei der grossen Schwierigkeit, diesen Körper vollkommen rein von Salpetersäure, wodurch sein spezifisches Gewicht vermehrt wird, darzustellen, mit dem Resultat des Versuches übereinstimmt. Aus Gay-Lussacs früheren Versuchen folgt, dass 1 Maass salpetrichter Salpetersäure, aus 1 Maass Stickstoff und 2 Maass Sauerstoff zu einem Maass verdichtet, bestehe, wonach das spezifische Gewicht 3,18 oder das Doppelte von dem, welches ich gefunden habe, sein müsste; allein später hat Dulong gezeigt, dass die salpetrichte Salpetersäure bei 28° flüssig ist, und diese Eigenschaft kann wohl bei

den Versuchen von Gay-Lussac die grössere Verdichtung hervorgebracht haben.

Dass das Stickstoffoxyd sich nicht mit Schwefelsäure verbindet, hat schon Gay-Lussac gezeigt; ich habe viele Monate Schwefelsäure damit stehen lassen, ohne dass eine Absorption des Gases stattfand. Sobald man aber Sauerstoffgas zutreten lässt, so findet sogleich die Absorption statt, und wenn man in einem Kolben, welchen man mit Schwefelsäure anfeuchtet, Stickstoffoxyd und Sauerstoff treten lässt, so erhält man diese Verbindung in schönen Krystallen. Mit Wasser übergossen, entwickeln sie Stickstoffoxyd, und im Wasser ist Schwefelsäure und Salpetersäure enthalten. Vorher glaubte man, dass es diese Verbindung sei, wodurch die Veränderung der schweflichten Säure in Schwefelsäure bewirkt werde, indem sie den Sauerstoff an die schweflichte Säure übertrage; es scheint aber, als wenn die Bildung dieses Körpers im Gegentheil höchst nachtheilig bei der Schwefelsäurebildung wirke, indem dadurch das Stickstoffoxyd bald als Salpetersäure von der Flüssigkeit, welche auf dem Boden der Kammer befindlich ist, aufgenommen wird. Um die Bildung desselben zu verhindern, muss man daher suchen, mit dem Stickstoffoxyd immer einen Ueberschuss an schweflichter Säure gemengt zu erhalten.

27.

Ueber die Veränderung
des Arragonits in Kalkspath.

Pogg. Ann. 21, 1831, S. 157—159; ein kurzer Auszug hierüber B. J. 1833, S. 190.

Berzelius hat eine sehr einfache Methode angegeben, um Kalkspath von Arragonit zu unterscheiden. Der Arragonit, wenn er ungefähr bis zur Rothglühhitze erhitzt wird, schwillt an, blättert sich auf und bildet zuletzt eine pulverförmige, wenig zusammenhängende Masse. Legt man ein Stückchen Kalkspath und ein Stückchen Arragonit in dasselbe Glasrohr und erhitzt beide, so dass sie dieselbe Temperatur erhalten, so bemerkt man durchaus keine Veränderung am Kalkspath, während der Arragonit schon ganz zerfallen ist. In dem gewöhnlichen Apparat, dessen man sich, um die kleinste Quantität von entwickelten Gasarten zu bestimmen, bedient, wurden 10 g Arragonit erhitzt, es entwickelte sich beim Zerfallen desselben keine Spur von Gas. Die Veränderung, welche der Arragonit beim Erwärmen erleidet, wird also durch keine chemische Zersetzung hervorgebracht. Diese Erscheinung ist folglich von derselben Art, wie die Umänderung der Krystalle des

geschmolzenen Schwefels bei der gewöhnlichen Temperatur; die einzelnen Theile des kohlensauren Kalks ordnen sich auf eine andere Weise an, wie sie im Arragonit aneinander liegen, und zwar ohne Zweifel so, wie im Kalkspath. Es würde jedoch von Interesse sein, dieses durch direkte Versuche zu beweisen. Die Bedingungen, unter welchen der kohlensaure Kalk bald als Kalkspath, bald als Arragonit krystallisirt, sind noch nicht hinreichend entwickelt; Kalkspath bildet sich sowohl, wenn der kohlensaure Kalk aus einer wässerigen Flüssigkeit, wie dieses z. B. beim Tropfstein der Fall ist, krystallisirt, als wenn er geschmolzen war, welches man an den Stücken Kalkstein deutlich bemerkt, welche in die Lava des Vesuvs gefallen und darin geschmolzen sind. Ebenso setzt sich der kohlensaure Kalk als Arragonit aus dem Karlsbader Wasser ab (als Sprudelstein), und findet sich gleichfalls als Arragonit in Gebirgsformationen, welche unbezweifelt im geschmolzenen Zustande gewesen sind. Vom Karlsbader Sprudelstein besitze ich so gut ausgebildete Krystalle, dass man daran die Form des Arragonits erkennen kann. Uebrigens ist es nicht unmöglich, dass der kleine Gehalt an kohlensaurer Strontianerde die Veranlassung gewesen ist, dass der kohlensaure Kalk in dieser seiner zweiten Form krystallisirt ist, da ganz ähnliche Fälle beim schwefelsauren Zinkoxyd, Eisenoxydul und Kupferoxyd eintreten. Nur ein einziges Beispiel ist mir von einer Veränderung eines Arragonitkrystalls in Kalkspath bekannt; häufig sind nämlich, und dieses wiederholt sich noch jetzt, von den Gesteinen, welche die Wände des Vesuvs bilden, einige in die flüssige Lava gefallen, wodurch die Mineralien, woraus diese Gesteine bestehen, mehr oder weniger verändert worden sind. Dieses ist unter vielen anderen Beispielen, welche ich von dieser Art besitze, auch mit einem Arragonitkrystall der Fall gewesen. Das Gestein, worin er sitzt, ist nicht so stark erhitzt worden, dass es geschmolzen ist; der Arragonit ist aber so stark erwärmt worden, dass die äussere Schicht desselben in Kalkspath umgeändert wurde, während die innere Masse noch Arragonit blieb, so dass der ganze Arragonitkrystall seine Form beibehalten hat, ganz so wie ich dieses schon bei einer anderen Gelegenheit von dimorphen Körpern angeführt habe. Die Hitze hat nämlich so langsam darauf gewirkt, dass das, was sich in Kalkspath veränderte, die Form desselben annehmen konnte, so dass die Kruste des Arragonitkrystalls aus einer grossen Anzahl von Kalkspathkrystallen besteht, an denen sich deutlich die Rhomboëderflächen erkennen lassen, und die vor dem Löthrohr sich wie Kalkspath verhalten.

28.

Die Hydrate der Schwefelsäure.

Schw. J. 63 (Jahrb. 3), 1831, S. 312—316; ein Auszug aus dem Lehrb., 1. Aufl., Bd. 1, S. 354—357.

Man kann die Schwefelsäure sowohl wasserfrei, als in drei verschiedenen Verhältnissen mit Wasser verbunden erhalten; die wasserfreie Säure und das erste Hydrat gewinnt man aus dem Nordhäuser Vitriolöl. Das zweite Hydrat ist die sogenannte englische Schwefelsäure; setzt man zu dieser mehr Wasser hinzu, so erhält man das dritte Hydrat. Die englische Schwefelsäure und das Nordhäuser Vitriolöl sind allgemein im Handel verbreitet.

Das Nordhäuser Vitriolöl besteht aus einer Auflösung des ersten Hydrats in dem zweiten; setzt man es einer Temperatur von 0° aus, so krystallisirt das erste Hydrat heraus; erwärmt man dieses Hydrat, so zerlegt es sich in das zweite Hydrat und in wasserfreie Schwefelsäure. Dieselben Produkte giebt natürlich das Nordhäuser Vitriolöl bei derselben Behandlung. Die wasserfreie Schwefelsäure gewinnt man, wenn Nordhäuser Vitriolöl in einer Retorte, welche man in ein Sandbad stellt, langsam erwärmt wird, und die übergehenden Dämpfe in einer Flasche, welche man kalt erhält und nachher mit einem gut eingeriebenen Stöpsel verschliessen kann, verdichtet werden; will man nur eine kleine Quantität darstellen, so kann man diese Operation über einer Spirituslampe vornehmen. Die wasserfreie Schwefelsäure ist eine krystallinische, asbestähnliche, zähe Masse, welche man zwischen den trockenen Fingern wie Wachs kneten kann; bei 18° ist ihr spezifisches Gewicht 1,97; etwas über 30° kocht sie; will man sie schmelzen, so muss man sie in warmen Sand von etwa 25° stellen; erwärmt man sie zu rasch, so nimmt sie schnell Gasform an und kann eine Explosion bewirken. Das Gas der wasserfreien Schwefelsäure ist farblos, was man bei der Destillation sehr gut beobachten kann. Reine Kalkerde oder Baryterde glühen, wenn sie im Gase der Säure erhitzt werden, und zeigen dieselben Verbrennungserscheinungen, welche bei der Verbrennung einfacher Körper stattfinden.

Die Verbindung der wasserfreien Säure mit Wasser geschieht unter Entwickelung von viel Wärme; wirft man ein Wenig von der Säure in Wasser, so entsteht ein ähnliches Geräusch, als wenn glühendes Eisen in Wasser getaucht wird; nimmt man nur so viel Wasser als nöthig ist, um das zweite Hydrat zu bilden, so entsteht bei grösseren Quantitäten, z. B. wenn man eine Drachme Säure genommen hat, eine Feuererscheinung und eine Explosion, wodurch die Gefässe, worin man

die Mischung macht, zertrümmert werden. Das Rauchen der wasserfreien Säure an der Luft beruht darauf, dass sie, indem sie sich verflüchtigt und mit dem Wasser der Luft verbindet, ein Hydrat bildet, welches erst bei 326° kocht, also viel weniger flüchtig ist als die wasserfreie Säure; aus demselben Grunde bilden sich auch im Anfange der Destillation der wasserfreien Säure aus dem Nordhäuser Vitriolöl im Retortenhalse und in der Vorlage weisse Dämpfe, welche nachher verschwinden. Das erste Hydrat kann man nur schwierig rein vom zweiten Hydrat erhalten; man erreicht dieses nur durch öfteres Schmelzen der gebildeten Krystalle und Abgiessen der nicht krystallisirten Flüssigkeit, oder wenn man bei Bereitung der Säure aus dem Eisenvitriole, welche ich gleich anführen werde, eine neue Vorlage anlegt, und nun die konzentrirteste Säure übergeht. Man erhält das erste Hydrat im ersten Fall in Krystallen mit schön ausgebildeten Flächen, im letzten Fall als eine feste krystallinische Masse, welche, wenn darin kein zweites Hydrat enthalten ist, bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre fest bleibt. Der Sauerstoff des Wassers verhält sich zum Sauerstoffe der Säure im ersten Hydrate nach einer damit angestellten Untersuchung wie 1 : 6.

Zieht die wasserfreie Säure oder das erste Hydrat Wasser aus der Luft an, oder werden sie damit versetzt, so kann man durch Erwärmen nur so viel Wasser wieder abscheiden, bis das zweite Hydrat, die sogenannte englische oder gewöhnliche Schwefelsäure, entsteht, welche bei 326° kocht. Dieses Hydrat enthält so viel Wasser, dass der Sauerstoff des Wassers zu dem der Schwefelsäure sich wie 1 : 3 verhält; man kann dieses Wasser nur durch eine stärkere Basis austreiben. Setzt man eine gewogene Quantität Schwefelsäure zu einer gewogenen Quantität geschmolzenen Bleioxyds, wovon man einen Ueberschuss anwendet, so wird das Wasser ausgetrieben, und durch Abwägen des erhitzten schwefelsauren Bleioxydes findet man, dass das fortgegangene Wasser $18\frac{1}{2}$ pCt. von der Schwefelsäure betrug. Dieses Hydrat wird bei — 34° fest und hat ein spezifisches Gewicht von 1,85. Setzt man zu diesem Hydrat noch eben so viel Wasser hinzu, als es enthält, so bilden sich in dieser Flüssigkeit, wenn man sie bis 0° erkalten lässt, grosse Krystalle, welche bei 4° schmelzen, ein spezifisches Gewicht von 1,78 haben, und in denen der Sauerstoff des Wassers, nach einer damit angestellten Untersuchung, sich zum Sauerstoffe der Säure wie 2 : 3 verhält.

Setzt man Wasser zum zweiten Hydrat hinzu, so entsteht bei der chemischen Verbindung der Schwefelsäure und des Wassers eine so hohe Temperatur, dass durch unvorsichtiges Hineingiessen eine Explosion erfolgen kann; ohne Gefahr kann man Schwefelsäure zum Wasser hinzu-

setzen, wenn man das Wasser mit einem Glasstabe in eine wirbelnde Bewegung bringt, und die Schwefelsäure in einem dünnen Strahle mitten in den Wirbel hineingiesst.

Wenn man Schwefelsäure und Wasser miteinander mischt, so findet eine Verdichtung statt; z. B. gleiche Theile Schwefelsäure und Wasser, welche man nach der Mischung wieder bis zu ihrer vorigen Temperatur erkalten lässt, ziehen sich um $\frac{29}{1000}$ zusammen, so dass also aus 100 Theilen ungefähr 97 Theile dem Maasse nach entstanden sind. Je weniger Wasser zur Schwefelsäure hinzugesetzt wird, um so grösser ist die Verdichtung, ohne jedoch einem bestimmten Gesetze zu folgen, so dass man durch Versuche hat ermitteln müssen, wie viel Schwefelsäure in einer verdünnten Schwefelsäure von einem bestimmten spezifischen Gewicht enthalten ist, indem man nämlich zu einer gewogenen Menge Schwefelsäure gewogene Quantitäten Wasser hinzusetzte und das spezifische Gewicht der erhaltenen Flüssigkeiten bestimmte. Die Tabelle, welche man nach diesen Versuchen entworfen hat, will ich am Ende meines Lehrbuchs anführen, zugleich mit einer Tabelle über den Kochpunkt der verdünnten Schwefelsäure nach ihrem Wassergehalte. Die Verdichtung nämlich, welche bei den ersten Quantitäten Wasser, die man zur Schwefelsäure hinzusetzt, stattfindet, ist so bedeutend, dass es schwer ist, aus dem spezifischen Gewichte genau auf den Gehalt einer Säure zu schliessen, deren spezifisches Gewicht zwischen 1,85 und 1,78 liegt; der Kochpunkt dagegen verändert sich mit dem Wassergehalte so bedeutend, dass die Säure von 1,78 spezifischem Gewicht bei 224° kocht, also bei einer um 102° niedrigeren Temperatur, als die Säure von 1,85.

Die Temperatur, wobei die Schwefelsäure kocht, steigt beim Konzentriren derselben allmählich so, wie das Wasser verdampft. Es finden keine Sprünge statt, welches eintreten müsste, wenn chemische Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen aufgehoben würden, so dass daraus zu folgen scheint, dass die chemische Verbindung zwischen der Schwefelsäure und dem Wasser, welches beim Konzentriren entweicht, schon früher aufgehoben worden sei, und dass es nur durch die auflösende Kraft der Schwefelsäure zurückgehalten werde, gleichwie die Verwandtschaft zwischen Kochsalz und Wasser schon bei 0° aufgehört hat, das Kochsalz aber dennoch den Kochpunkt des Wassers, worin es bis zur Sättigung aufgelöst ist, um 9° erhöht.

Bei einer starken Rothglühhitze zerlegt sich die Schwefelsäure in Sauerstoff und schweflichtsaures Gas, wenn z. B. die Dämpfe derselben durch ein glühendes Porzellanrohr getrieben werden.

29.

Ueber die unterschweflichte Säure.

Schw. J. 63 (Jahrb. 3), 1831, S. 317—319; ein Auszug aus dem Lehrb., 1. Aufl., Bd. 1, S. 377—379.

Kocht man eine Auflösung von krystallisirtem schweflichtsauren Natron, oder von einem anderen schweflichtsauren Salze, so lange mit einem Ueberschusse von Schwefel ein, bis dieser schmilzt, so hat sich die schweflichte Säure, indem sie Schwefel aufnahm, in eine neue Säure umgeändert, in die unterschweflichte Säure, deren Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erdarten die Pflanzenfarben nicht verändern; das unterschweflichtsaure Natron erhält man leicht krystallisirt, wenn man die mit Schwefel eingedampfte Auflösung des schweflichtsauren Natrons in etwas Wasser auflöst und krystallisiren lässt. Die unterschweflichte Säure kann nicht aus ihren Verbindungen, ohne dass sie sich zersetzt, getrennt werden; setzt man eine stärkere Säure, z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, zu einem unterschweflichtsauren Salze hinzu, so bleibt zwar die Auflösung einige Augenblicke klar, gleich nachher aber trübt sie sich, Schwefel setzt sich ab und schweflichte Säure entweicht, die man sogleich durch den Geruch erkennt. Von der Kohlensäure und schweflichten Säure werden die unterschweflichtsauren Salze nicht zersetzt.

Die unterschweflichte Säure bildet sich bei verschiedenen Gelegenheiten in einer so interessanten Weise, dass ich die wichtigsten Erscheinungen, welche dabei stattfinden, anführen werde.

Legt man ein Stückchen Zink in wässerige schweflichte Säure, so löst es sich darin auf, ohne dass eine Gasentwickelung stattfindet. Setzt man zu dieser Auflösung Salzsäure hinzu, so scheidet sich Schwefel aus; es hatte sich also unterschweflichtsaures Zinkoxyd gebildet. Dampft man die Auflösung ein, so erhält man Krystalle von schweflichtsaurem Zinkoxyd, welches in schweflichter Säure gelöst war, und das unterschweflichtsaure Zinkoxyd bleibt in der Auflösung zurück; es bildet sich also bei der Auflösung des Zinks unterschweflichtsaures und schweflichtsaures Zinkoxyd, und zwar in einem Verhältnisse, dass in jedem der beiden Salze gleich viel Zinkoxyd enthalten ist.

					Sauerstoff
100 Zink	=	137,07 unterschweflichtsaures Zinkoxyd	=	62,4 Zinkoxyd mit	12,4
				74,67 unterschweflichte Säure mit	24,8
149,2 schweflichte Säure mit Sauerstoff 74,55		112,13 schweflichtsaures Zinkoxyd	=	62,4 Zinkoxyd mit	12,4
				49,73 schweflichte Säure mit	24,8

Setzt man eine Auflösung von Schwefelnatrium, Schwefelkalium, Schwefelbaryum und Schwefelstrontium der freien Luft aus, so verbinden sie sich mit dem Sauerstoffe derselben; der Schwefel bildet unterschweflichte Säure, und die Metalle oxydiren sich; die Hälfte des Oxydes verbindet sich mit der unterschweflichten Säure zu einem neutralen Salz, und die andere, welche im Beginne frei in der Auflösung sich befindet, zieht nach und nach Kohlensäure aus der Luft an und verwandelt sich in ein kohlensaures Salz.

Wird Kali, Natron, Lithion, Baryterde, Strontianerde oder Kalkerde mit überflüssigem Schwefel gekocht, so findet eine Zersetzung statt. Das Metalloxyd zerfällt in drei Theile; zwei Theile davon geben Sauerstoff ab, welcher sich mit dem Schwefel zu unterschweflichter Säure verbindet, die sich mit dem dritten Antheile zu einem neutralen Salze vereinigt, und das Metall verbindet sich mit dem Schwefel zur höchsten Schwefelungsstufe. Beim Kalium sind in dieser fünfmal so viel Schwefel enthalten als in der niedrigsten Schwefelungsstufe, welche dem Oxyd entspricht.

100 Schwefel	49,414 unterschweflichtsaures Kali =	24,944 unterschweflichte Säure =	16,666 Schwefel	
			8,278 Sauerstoff	
		24,47 Kali =	20,331 Kalium	
			4,139 Sauerstoff	
73,42 Kali	123,995 Schwefelkalium =	40,662 Kalium		
		83,333 Schwefel		

Hat die atmospärische Luft zu einer Auflösung dieser Verbindungen in Wasser freien Zutritt, so setzt sich Schwefel ab, und die Auflösung enthält zuletzt nur ein unterschweflichtsaures Salz; lässt man schweflichte Säure durch eine Auflösung dieser Verbindung streichen, so wird sie so lange absorbirt, bis das Schwefelmetall in ein unterschweflichtsaures Salz umgeändert ist.

Die unterschweflichtsauren Salze sind fast alle leicht in Wasser löslich, nur die unterschweflichtsaure Baryterde ist wenig darin löslich. Das unterschweflichtsaure Kali verbindet sich mit vielen unterschweflichtsauren Salzen zu Doppelsalzen, z. B. mit dem unterschweflichtsauren Silberoxyd. Für sich wird unterschweflichtsaures Silberoxyd, besonders wenn es ein wenig erwärmt wird, in Schwefelsäure und Schwefelsilber zerlegt; einige andere Metallsalze erleiden eine ähnliche Zersetzung.

30.

Ueber die chlorichte Säure.

Schw. J. 63 (Jahrb. 3), 1831, S. 338—342; ein Auszug aus dem Lehrb., 1. Aufl., Bd. 1, S. 406—408.

Zerlegt man das chlorsaure Kali mit Schwefelsäure in einer Retorte, so kann man die sich entwickelnde chlorichte Säure über Quecksilber auffangen; durch einen eigenthümlichen Geruch und eine intensive gelbe Farbe unterscheidet sie sich vom Chlor. Bis zu einer Temperatur von 95° bis 100° erhitzt, zersetzt sie sich plötzlich unter Entwickelung von Licht in Sauerstoffgas und Chlorgas; man muss aus diesem Grunde nur kleine Quantitäten von chlorsaurem Kali, und zwar in ganzen, geschmolzenen Stücken, durch eine drei- bis vierfach grössere Menge Schwefelsäure zersetzen; auch darf man die Retorte nur unten, wo die Schwefelsäure sich befindet, vermittelst Wassers erwärmen, welches man in einer Schale bis zu 60° erhitzt.

Bringt man in ein rechtwinkelig gebogenes Rohr aus sehr festem, dickem Glase Schwefelsäure und chlorsaures Kali hinein und lässt sie, nachdem man das andere Ende des Rohres zugeschmolzen hat, eine Zeit lang aufeinander wirken, so erhält man, wenn man dieses Ende erkaltet, die chlorichte Säure darin als eine gelbe Flüssigkeit.

Das Wasser absorbirt vom chlorichtsauren Gase das Siebenfache seines Volumens; diese Auflösung sieht hochgelb aus und bleicht die Pflanzenfarben.

Die chlorichte Säure hat in ihrem Verhalten zu den Basen viel Aehnlichkeit mit der salpetrichten Säure; chlorichtsaure Salze kann man nicht durch direkte Verbindung der Basis mit der Säure gewinnen, denn die Basis zerlegt sich damit so, dass ein chlorsaures Salz und ein Chlormetall entsteht, z. B. Kali giebt, damit versetzt, Chlorkalium und chlorsaures Kali. Wenn man aber durch eine diluirte Auflösung von Kali oder Natron Chlor streichen lässt, oder Kalkhydrat mit Chlorgas in Berührung bringt, so bilden sich chlorichtsaure Salze und Chlormetalle, indem von vier Theilen des Metalloxydes drei Theile ihren Sauerstoff an einen Theil von vier Theilen Chlor abgeben, wodurch chlorichte Säure gebildet wird, die sich mit dem vierten Theile des Metalloxyds zu einem chlorichtsauren Salze verbindet, indem sich die drei anderen Theile des Chlors mit dem Metall zu einem Chlormetall vereinigen. Dampft man diese chlorichtsauren Salze bis zu einem bestimmten Punkt ab, so zerlegen sie sich, indem sich ein Chlormetall und ein chlorsaures Salz bildet. Ich werde auf diese Verbindungen, welche wegen ihrer bleichenden Eigenschaften sehr wichtig sind, in meinem Lehrbuche beim Calcium weitere Mittheilungen machen.

Ausser diesen drei Oxydationsstufen (Ueberchlorsäure, Chlorsäure und chlorichte Säure) giebt es vielleicht noch eine vierte, das Chloroxyd, welches man erhält, wenn man chlorsaures Kali mit diluirter Salzsäure gelinde erwärmt, doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Gasart, welche man für Chloroxyd gehalten hat, ein Gemenge von chlorichter Säure mit Chlor ist. Die Gefahr, der man sich bei der Untersuchung dieser Verbindungen, welche manchmal schon durch die Wärme der Hand explodiren, aussetzt, hat es bisher nicht gestattet, so genaue Untersuchungen über diese Verbindungen anzustellen, dass ich sie hier anführen dürfte.

Zusammensetzung der Säuren des Chlors und der Salze derselben.

Glüht man chlorsaures Kali, so bleibt Chlorkalium zurück, und reines Sauerstoffgas entweicht, welches man sowohl dem Maasse nach bestimmt, und daraus das Gewicht berechnet, als auch aus dem Gewichtsverluste des geglühten Salzes findet; wie viel Chlor mit Kalium verbunden ist, und wie Sauerstoff mit dem Kalium sich vereinigt, findet man aus Versuchen, welche ich beim Kalium in meinem Lehrbuche darlege.

$$100 \text{ chlorsaures Kali} = \begin{cases} 60{,}85 \text{ Chlorkalium} = \begin{cases} 31{,}96 \text{ Kalium.} \\ 28{,}89 \text{ Chlor.} \end{cases} \\ 39{,}15 \text{ Sauerstoff} \end{cases}$$

31,96 Kalium vereinigen sich mit 6,53 Sauerstoff; mit 28,89 Chlor waren also 32,62 (39,15 — 6,53) Sauerstoff verbunden, welches auf 100 Theile Chlor 112,956 Sauerstoff beträgt, oder auf 2 Maass Chlor sind in Verbindung getreten 5 Maass Sauerstoff. Ausserdem folgt aus diesem Versuche, dass in den neutralen chlorsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoffe der Säure sich wie 1 : 5 (6,53 : 32,62) verhält.

Da das überchlorsaure Kali, wenn es durch Hitze zerlegt wird, reines Sauerstoffgas und Chlorkalium giebt, so hat man auf dieselbe Weise wie beim chlorsauren Kali gefunden, dass 100 Theile Chlor in der Ueberchlorsäure mit 136,138 Sauerstoff, oder 2 Maass Chlor mit 7 Maass Sauerstoff darin verbunden sind, und dass in den überchlorsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 7 sich verhalte.

Zersetzt man die gasförmige chlorichte Säure, indem man sie etwas erwärmt, so erhält man aus 3 Maass 5 Maass eines Gemenges von Chlorgas und Sauerstoffgas. Lässt man dieses Gemenge eine Zeit lang über Quecksilber stehen, so verbindet sich das Chlor mit dem Quecksilber,

und 3 Maass Sauerstoff bleiben zurück, so dass also in einem Maasse chlorichter Säure 1 Maass Sauerstoff mit $\frac{2}{3}$ Maass Chlor verbunden ist, ein Resultat, womit auch das spezifische Gewicht der chlorichten Säure, welches man zu 2,7 gefunden hat, übereinstimmt $\left(1{,}1026 + 2 \cdot \frac{2{,}44}{3} = 2{,}7\right)$; 100 Theile Chlor sind dem Gewichte nach also mit 67,773 $\left(100 \cdot \frac{3 \cdot 1{,}1026}{2 \cdot 2{,}44}\right)$ Sauerstoff verbunden.

31.

Ueber die jodichte Säure.

Schw. J. 63 (Jahrb. 3), 1831, S. 342—344; ein Auszug aus dem Lehrb., 1. Aufl., Bd. 1, S. 409—411.

Wenn man zu einer Auflösung von Natron so viel Jod hinzugesetzt hat, bis sie eine braune Färbung anzunehmen anfängt, und diese Auflösung bei ungefähr 0° hinstellt, so sondern sich daraus Krystalle aus, von denen man nicht mit Sicherheit bestimmen kann, ob sie eine Verbindung des Natrons mit einer besonderen Oxydationsstufe des Jods sind, oder eine Verbindung von jodsaurem Natron mit Jodnatrium. Nur mit Natron ist es bisher gelungen, eine solche Verbindung darzustellen; setzt man eine Auflösung des jodichtsauren Natrons zu der Auflösung verschiedener anderer Salze, z. B. zu einem Kalksalze, so fällt jodsaure Kalkerde nieder, und ein Jodmetall bleibt in der Auflösung zurück. Setzt man zu einer Auflösung von jodichtsaurem Natron Alkohol hinzu, so fällt jodsaures Natron, als in Alkohol unlöslich, zu Boden und Jodnatrium löst sich auf. Setzt man Salpetersäure zu der Auflösung hinzu, so fällt Jod nieder, und Jodsäure bleibt in der Auflösung. Sieht man dieses Salz als jodichtsaures Natron an, so verhält sich der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoffe der Säure wie 1 : 2; sieht man es als eine Verbindung von Jodnatrium mit jodsaurem Natron an, so ist in beiden Verbindungen eine gleiche Menge Jod enthalten. Das Salz enthält ausserdem 34,15 Krystallisationswasser.

	53,98 jodichte Säure	=	47,907 Jod. 6,073 Sauerstoff.		
	11,87 Natron	=	8,834 Natrium. 3,036 Sauerstoff.		
oder	37,48 jodsaures Natron	=	5,935 Natron	=	4,418 Natrium. 1,517 Sauerstoff.
			31,545 Jodsäure	=	23,952 Jod. 7,585 Sauerstoff.
	28,37 Jodnatrium	=	4,418 Natrium. 23,952 Jod.		

Die Zusammensetzung der Jodsäure und der jodsauren Salze hat man auf dieselbe Weise, wie die der Chlorsäure und chlorsauren Salze, bestimmt, indem man eine gewogene Quantität jodsaures Kali glühte, welches in Jodkalium und Sauerstoff dadurch zerlegt wird, und das Gewicht von beiden bestimmte; nach diesem Versuche verbinden sich 100 Theile Jod mit 31,68 Sauerstoff, und der Sauerstoff der Säure verhält sich in den neutralen Salzen wie 1 : 5.

Vom jodichtsauren Natron wurde eine gewogene Quantität mit Alkohol übergossen, und das Gewicht des zurückgebliebenen jodsauren Natrons und das des aufgelösten Jodnatriums bestimmt, und da man die Zusammensetzung beider kennt, so berechnet man aus diesem Versuche, wie viel Sauerstoff mit dem Jod verbunden ist; 100 Jod verbinden sich danach mit 12,67 Sauerstoff zu jodichter Säure, und im Natronsalz ist der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis wie 1 : 2.

32.

Krystallform und Dimorphie
der schwefelsauren und selensauren Salze.

(Nach einem im Nachlass gefundenen Manuskript aus dem Jahre 1832 wortgetreu wiedergegeben.)

In der Abhandlung, die ich der Akademie vor zehn Jahren über den Zusammenhang der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung der Körper vorlegte, waren es besonders die schwefelsauren Salze, die die wichtigsten und interessantesten Resultate für diesen Gegenstand geliefert haben. Damals war es weder bekannt, dass ein und derselbe Körper in zwei Formen krystallisiren könne, noch dass eine verschiedene Temperatur auf den Wassergehalt der Salze Einfluss habe. Die Verbindung des Selens mit dem Sauerstoff, die der Schwefelsäure analog ist, hat ausserdem für jedes schwefelsaure Salz noch ein entsprechendes selensaures geliefert. Diese drei Quellen für neue Untersuchungen und Verbesserungen oder Bestätigung der schon bekannten Thatsachen machen es mir zur Pflicht, zu dem Gegenstand meiner ersten Abhandlung zurückzukommen und in dieser und einer folgenden Abhandlung die Krystallform der schwefelsauren und selensauren Salze jetzt weitläufig zu beschreiben und ihre chemische Zusammensetzung anzuführen, was mir um so nöthiger scheint, weil die ganze Theorie der Krystallographie und Alles, was interessant für den Zusammenhang der Zusammensetzung der Körper und ihrer Krystallform ist, sich bei

diesen Salzen leicht studiren und bestätigen lässt, von welchen man wenigstens die eine Reihe, die schwefelsauren Salze, sich leicht verschaffen kann.

Nur eine Thatsache, auf die ich mich späterhin beziehen werde, will ich von einer anderen Substanz entlehnen, nämlich die, dass ein und derselbe Körper in zwei Formen krystallisiren kann; diese Thatsache beweist ein einfacher Körper, der Schwefel, am besten. Geschmolzen und erkaltet ist seine Krystallfigur eine ganz andere, als wenn man ihn aus Auflösungen hat krystallisiren lassen, indem er alsdann dieselbe Form wie der natürliche annimmt. In einer früheren Abhandlung habe ich dies schon angeführt, aber kein besonderes Gewicht darauf gelegt, dass in den Krystallen, die durch Schmelzen erhalten werden, bei einer niedrigen Temperatur die einzelnen Theile der Materie ihre Lage gegeneinander verändern, indem der durchsichtige Krystall nach einigen Tagen undurchsichtig wird und aus einer Menge von Krystallen von der Form besteht, in der der Schwefel bei der niedrigen Temperatur krystallisirt; umgekehrt ist es beim natürlichen Schwefel, der bei einer Temperatur von etwas über 100°, wobei er noch nicht schmilzt, gleichfalls seine Durchsichtigkeit verliert. Bei den Salzen kommt eine solche Veränderung der Krystallform häufiger vor; man könnte eine geringe Verminderung von Krystallwasser davon als Grund anführen, und ich habe deswegen den Schwefel hier erwähnt, um einen solchen Einwurf zu widerlegen.

Die schwefelsauren und selensauren Salze sind so zusammengesetzt, dass der Sauerstoff der Basis in den neutralen sich zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 3, in den sauren wie 1 : 6, in den basischen wie 1 : 1 verhält. Jedem schwefelsauren Salze entspricht ein selensaures, so dass ich bei jeder Basis die Verbindung mit der Selensäure und Schwefelsäure zugleich anführen kann. Von den Salzen will ich zuerst und zwar in dieser Abhandlung, die Verbindungen mit den acht isomorphen Basen anführen, mit der Bittererde, dem Zinkoxyd, Nickeloxyd, dem Eisenoxydul, Kobaltoxyd, Manganoxydul, Kupferoxyd und mit der Kalkerde; in der folgenden Abhandlung die Verbindung mit den Alkalien und die Doppelsalze des selensauren und schwefelsauren Kalis und Ammoniaks mit dem selensauren und schwefelsauren Kupferoxyd, Manganoxydul, Kobaltoxyd, Eisenoxydul, Nickeloxyd, Zinkoxyd und Bittererde; und dann die Verbindung der selensauren und schwefelsauren Thonerde, des Eisenoxyds, des Chromoxyds und Manganoxyds mit dem selensauren Kali und Ammoniak, die in der bekannten Form des Alauns krystallisiren.

Die schwefelsauren und selensauren Salze, die die acht isomorphen Basen, nämlich die Kalkerde, die Bittererde, das Zinkoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd und Manganoxydul bilden, ver-

binden sich in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser. Ganz wasserfrei ist nur ein Salz, die schwefelsaure Kalkerde nämlich, wie sie in der Natur vorkommt oder wie man sie durch Schmelzen erhält. Die anderen Salze enthalten 2, 3, 4, 5, 6, 7 Proportionen Wasser; nach diesen Antheilen Wasser kann man daher diese Salze in sechs Gruppen theilen. Jede der fünf ersten Gruppen enthält nur eine einzige Krystallform. Jedes schwefelsaure und selensaure Salz, welches die Basis oder welches die Säure sein mag, nimmt bei einem bestimmten Wassergehalt dieselbe Form an; für die Gruppe dagegen, die die Salze mit 7 Proportionen Wasser enthält, giebt es drei verschiedene Krystallformen.

Mit 2 Proportionen Wasser verbunden, krystallisiren aus einer Auflösung in Wasser die schwefelsaure und selensaure Kalkerde; beide haben dieselbe Form wie die Verbindung, die in der Natur vorkommt, wie der Gyps. Genaue Messungen lassen sich bei diesen Krystallen, die, da das Salz sehr wenig im Wasser löslich ist, nur sehr klein erhalten werden können, nicht anstellen, doch habe ich bei der selensauren Kalkerde bis auf einen halben Grad die Neigung der Flächen $f:f$, $l:l$ und $f:l$ messen können und die Winkel wie beim Gyps gefunden. Löslichkeit und äusseres Ansehen ist bei beiden Salzen vollkommen gleich. Durch Glühen wurde der Wassergehalt beim selensauren Salze bestimmt. Beim Gyps ist er bekannt.

Mit 3 Proportionen Wasser verbunden, erhält man nur das schwefelsaure Eisenoxydul; wenn man eine Auflösung von Eisenvitriol bei einer Temperatur, die nicht weit vom Kochpunkt des Wassers entfernt ist, krystallisiren lässt. Ein Prisma mit gerader Endfläche, an dem zwei Flächen an zwei je einander gegenüberstehenden Ecken die Höhe bestimmen, ist die Krystallform dieser Verbindung.

Die Seitenflächen M neigen sich unter 80° und n gegen P unter 150°.

Mit 4 Proportionen Wasser krystallisiren mehrere Salze, das selensaure und das schwefelsaure Manganoxydul bei ungefähr 15°, das selensaure Zinkoxyd, Kobaltoxyd und Eisenoxydul bei einer Temperatur von ungefähr 20°. Die Zusammensetzung des selensauren und schwefelsauren Manganoxyduls habe ich direkt durch Glühen bestimmen können, in den anderen Verbindungen habe ich den Wassergehalt nur durch die Bestimmung der Säure finden können.

Durch die Flächen P M T b e sind die Dimensionen der einfachen Form bestimmt; f ist einer Fläche, die von der einen Seitenkante zur gegenüberstehenden Seitenkante geht, parallel, und c e einer Fläche, die von der einen Endkante zur gegenüberstehenden Endkante geht, parallel.

T neigt sich gegen M unter 103°, T zu b unter 128° 25′, T zu e unter 140° 30′ und T : P = 117° und P zu M unter 109° 45′; die übrigen Neigungen lassen sich durch Rechnung leicht finden.

Die Krystalle dieser fünf Salze zeigen selten schöne und gut messbare Flächen; ich habe bei den Salzen keine grössere Verschiedenheit gefunden, als bei verschiedenen Exemplaren einer und derselben Verbindung. Die angegebenen Winkel sind beim selensauren Manganoxydul gemessen worden.

Mit 5 Proportionen Wasser krystallisiren nur zwei Salze, das selensaure und schwefelsaure Kupferoxyd. Der Wassergehalt dieser Salze lässt sich leicht und genau durch Erhitzen finden; das schwefelsaure Kupferoxyd kann man stark erhitzen, fast schwach roth glühen, ehe es sich zersetzt.

Die Krystallform dieser beiden Salze ist gleichfalls ein geschobenes Prisma mit schiefwinkligem Parallelogramm. Die Grundfläche wird also gleichfalls durch die Neigung der Flächen P M T b e bestimmt. P neigt sich gegen T unter 127° 40′, M gegen T unter 123° 10′, M zu b unter 126° 40′, e zu r unter 139° 13′.

Die Neigung der übrigen Flächen, deren ich über zwanzig gesehen habe, ist durch den Parallelismus der Kanten, die sie bilden, bestimmt; nur zwei bis drei bedurften einer Messung der Winkel, die durch das Gesetz, wonach sie gebildet worden sind, genau sich berechnen lassen.

Das schwefelsaure und selensaure Kupfer krystallisirt in schönen, gut messbaren Krystallen. Auch bei diesen habe ich bei verschiedenen Krystallen der beiden Salze keine grössere Verschiedenheit bemerkt, als bei den einzelnen Exemplaren eines jeden Salzes.

Bei den Kupfersalzen fängt schon das Zusammenkrystallisiren anderer Verbindungen mit diesen Salzen an. Schwefelsaures Zinkoxyd oder Bittererde gehen in nicht unbedeutender Menge mit in die Krystalle des Kupfervitriols ein, indem sie alsdann aber nur fünf Proportionen Wasser aufnehmen.

Mit 6 Proportionen Wasser krystallisirt das schwefelsaure Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Zinkoxyd, die schwefelsaure Bittererde und die selensaure Bittererde.

Diese Krystallform war bisher noch unbekannt; man erhält sie bei den schwefelsauren Salzen nur dadurch, dass man diese bei einer erhöhten Temperatur krystallisiren lässt, am leichtesten beim schwefelsauren Kobaltoxyd, das bei der gewöhnlichen Temperatur mit 7 Proportionen Wasser krystallisirt, bei 20° aber schon mit 6 Proportionen; die selensaure Bittererde krystallisirt bei der gewöhnlichen Temperatur mit 6 Proportionen. Beide Salze, die genaue Messungen zulassen, haben mir Gelegenheit gegeben, diese Krystallform genau zu bestimmen. Das schwefelsaure Nickeloxyd und Zinkoxyd und die schwefelsaure Bittererde erhält man in dieser Form nur bei einer Temperatur über 40°; es ist mir nur mit Mühe gelungen, die Uebereinstimmung in den Winkeln mit

der Form des schwefelsauren Kobaltoxyds und der selensauren Bittererde zu beweisen. Diese Krystalle, da die Anordnung ihrer einzelnen Theile bei 40° stattgefunden hat, und sie bei gewöhnlicher Temperatur eine andere ist, werden sehr bald undurchsichtig, wenn sie kalt werden. Nur wenn die Auflösung sehr konzentrirt ist, krystallisiren diese letzteren Salze mit 6 Proportionen heraus; man kann nicht soviel Zeit gewinnen, sie zu trocknen, ohne dass nicht ein Theil der Flüssigkeit darauf mit 7 Proportionen krystallisirte. Ich habe mich daher begnügen müssen, den Wassergehalt des schwefelsauren Kobaltoxyds und der selensauren Bittererde zu bestimmen, und zwar habe ich zu dieser Bestimmung bei beiden Salzen durch eine Analyse sowohl die Quantität der Basis als der Säure bestimmt und das Fehlende für Wasser angenommen. Denn durch blosses Glühen lässt sich der Wassergehalt, da die Salze sich zu früh zersetzen, nicht genau angeben; ich habe genau das Verhältniss wie 1 : 6 gefunden.

Die einfache Form dieser Krystalle ist ein schiefes Prisma mit Rhomben-Grundflächen, durch die Neigung der Flächen M P a zueinander ist diese Form bestimmt. M neigt sich gegen M unter 107° 40′, gegen P unter 95° 3′ und a zu P unter 131° 23′. Die übrigen Flächen sind durch die parallelen Kanten, die sie bilden, bestimmt, und ihre Neigung ist danach berechnet worden.

Unter den Salzen, die ich bisher aufgeführt habe, sind allerdings einige, die in zwei verschiedenen Formen krystallisiren; bei diesen ist jedoch der Wassergehalt verschieden. In einer anderen Abhandlung habe ich zu zeigen versucht, wie diese Erscheinung sich fast in allen Klassen von Salzen wiederholt, so dass die Verwandtschaft des Wassers zu den Salzen durch wenige Temperaturgrade entweder ganz aufgehoben werden kann, oder so vermindert, dass eine geringere Menge Wasser in die Verbindung eingeht; z. B. beim schwefelsauren und selensauren Natron tritt diese Erscheinung bei 32° ein; unter 32° verbinden sich diese Salze mit 10 Proportionen, jenseits dieser Temperatur haben sie gar keine Verwandtschaft mehr zum Wasser und krystallisiren wasserfrei. Diese Erscheinung zeigt sich bei den selensauren und schwefelsauren Salzen auf eine recht ausgezeichnete Weise. Einige dieser Salze krystallisiren bei einer niedrigen Temperatur mit 7 Proportionen, bei einer höheren mit 6 oder bei einer niedrigen mit 7, bei einer höheren mit 4, andere mit 3 Proportionen Wasser, und nehmen dann natürlich andere Formen an, aber Formen, die man bei Krystallen, die dieselbe Menge Wasser enthalten, schon kennt.

Diese Verschiedenheit der Form ist leicht zu erklären, da sie vom Wassergehalt der Salze herrührt. Bei den Salzen, die 7 Proportionen Wasser enthalten, tritt eine andere Erscheinung ein; diese Salze zer-

fallen nämlich in drei Abtheilungen, was ihre Form anbetrifft. Ich werde jede Abtheilung zuerst einzeln anführen und ihren Zusammenhang zeigen.

Das schwefelsaure und selensaure Zinkoxyd, das schwefelsaure Nickeloxyd und die schwefelsaure und selensaure Bittererde krystallisiren bei einer niedrigen Temperatur mit 7 Proportionen als gerades Prisma mit Rhombenflächen; durch die Neigung der Seitenflächen des Prismas gegeneinander und durch die Neigung zweier Endflächen ist die einfache Form bestimmt, und die Neigung der sekundären Flächen ist aus dem Parallelismus ihrer Kanten berechnet worden. Ausgezeichnet ist bei diesem System ein Mangel an Symmetrie, denn den Flächen g und k fehlt die eine entsprechende Fläche, die ich bei keiner dieser Verbindungen habe ausfinden können; es ist sehr auffallend, dass die Krystallformen bei so ganz verschiedenen Substanzen wie hier bei der selensauren Bittererde und dem schwefelsauren Zinkoxyd auch in den unbedeutendsten Modifikationen sich gleichen.

Die schwefelsauren Verbindungen sind sowohl von Haidinger als mir gemessen worden; ich führe die von Brooke nicht an, da sie ohne Kenntniss der Krystallographie und ohne Kritik gemacht sind. Wir sind bei diesen Salzen durch besonders schöne Krystalle begünstigt worden. Haidinger fand die Neigung der Seitenflächen bei der schwefelsauren Bittererde zu 90° 38′, ich fand sie bei sehr guten Exemplaren zu 90° 30′, bei anderen etwas höher; beim schwefelsauren Zinkoxyd fand Haidinger 90° 42′ (also nur 4′ Unterschied von der ersten Messung); ich habe 40′ bei guten Exemplaren, 42, 44, und bei einem sogar 91° 7′ gefunden. Beim schwefelsauren Nickeloxydul habe ich die Neigung am stärksten gefunden, 91° 22′ nämlich. Bei der selensauren Bittererde habe ich bei einem guten Exemplar 90° 28′ gefunden.

Ebenso verhielten sich die Endflächen; bei der schwefelsauren Bittererde fand Haidinger 101° 53′; ich fand zwei Minuten weniger bei einem Exemplare, bei einem anderen etwas mehr. Beim schwefelsauren Zinkoxyd fand er 101° 52′, also nur eine Minute verschieden von der schwefelsauren Bittererde.

Ich führe mit Fleiss Haidingers Messungen an, weil er von keiner Theorie eingenommen war.

Das Resultat dieser Messungen ist dasselbe, was ich schon bei den arseniksauren und phosphorsauren Salzen angeführt habe, dass, je nachdem verschiedene noch nicht hinreichend bekannte Umstände bei der Krystallisation mit einwirken, die Krystalle eine Verschiedenheit in den Winkeln zeigen, die beim arseniksauren und phosphorsauren Kali bis zu 1° steigt, ja durch einen Ueberschuss an Säure wurde die Oberfläche der Krystalle ganz krumm und nicht mehr messbar.

Der Wassergehalt dieser Verbindungen war leicht zu bestimmen; bei der schwefelsauren Bittererde durch Glühen bis zur Rothglühhitze, bei den anderen durch vorsichtiges Erwärmen.

An diese Abtheilung von Formen reiht sich zunächst eine zweite an, in der die dahin gehörenden Salze gleichfalls 7 Proportionen Wasser enthalten; in dieser Form krystallisirt das selensaure Nickeloxyd, das schwefelsaure Nickeloxyd und selensaure Zinkoxyd; das erstere Salz krystallisirt nur in dieser Form und das selensaure Nickeloxyd krystallisirt darin, wenn es nur wenig erwärmt ist. Wenn man die Krystalle des selensauren Zinkoxyds, die ich früher anführte, nur auf ein von der Sonne erwärmtes Papier legt, so werden sie augenblicklich verändert und bestehen aus einer grossen Anzahl kleiner Krystalle von dieser zweiten Form. Beim schwefelsauren Nickeloxyd geht diese Veränderung langsamer vor sich; zwei bis drei Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt, verändern sie sich erst; wenn die Veränderung aber so langsam geschieht, so entstehen so grosse Krystalle der zweiten Form in den ersteren, dass man ihre Form messen kann. Man kann diesen Versuch so anstellen, dass man die Krystalle von der ersten Form in ein verschlossenes Gefäss bringt und dann dem Sonnenlichte aussetzt. Das Gefäss beschlägt nun ein wenig mit Wasser; ich habe den möglichen Wasserverlust durch eine Analyse des Salzes bestimmt und nie eine halbe Proportion gefunden; es ist dies der Versuch, zu dessen Anstellung ich früher die Erscheinungen beim Schwefel angeführt habe. Er zeigt, dass in festen Substanzen die einzelnen Theile gegeneinander verschiebbar sind. Wenn also eine Substanz nach Verschiedenheit der Temperatur verschiedene Form annehmen kann und bei einer gewissen Temperatur die Form, in der sie bei dieser Temperatur krystallisirt, angenommen hat und dann eine Temperatur erhält, bei der sie in der zweiten Form krystallisiren würde, so verändern die einzelnen Theile, obgleich die Masse fest bleibt, ihre Lage so, dass neue Krystalle von der zweiten Form in einem Krystall der ersten Form sich bilden.

Die Krystallform dieser drei Salze ist ein Quadratoktaëder, in dem sich die Flächen P gegeneinander unter 138° 40′ neigen; die sekundären Flächen sind durch ihre Lage bestimmt und daraus berechnet.

Die dritte Abtheilung der Salze, die 7 Proportionen Wasser enthalten, bilden das schwefelsaure und selensaure Eisenoxydul und Kobaltoxyd und das schwefelsaure Manganoxydul und alle bisher angeführten Salze, wenn sie miteinander in gewissen Verhältnissen gemischt krystallisiren.

Die Krystallform dieser Salze ist ein schiefes Prisma mit Rhombenbasis; durch die Neigung der Flächen M zu M und zu P und die Neigung der Flächen a zu P ist die einfache Form dieser Krystalle bestimmt.

M zu P neigt sich	99° 14½′,
M zu M unter	82° 11′,
a zu P unter	117° 55′.

Die sekundären Flächen sind durch die parallelen Kanten, die sie bilden, bestimmt und berechnet worden, und c ist durch Messung gefunden.

Die Winkel der vier Salze weichen nicht mehr bei den verschiedenen Salzen ab als bei verschiedenen Exemplaren desselben Salzes.

Das schwefelsaure und selensaure Eisenoxydul und Kobaltoxyd krystallisiren bei der mittleren Temperatur in dieser Form; das schwefelsaure Manganoxydul aber nur bei einer Temperatur unter 0°. Aber ausser den vier Substanzen kann man alle solche selensauren und schwefelsauren Verbindungen in dieser Form erhalten, entweder dadurch, dass man sie mit schwefelsaurem oder selensaurem Eisenoxydul zugleich auflöst und damit krystallisiren lässt, oder dadurch, dass man selensaures oder schwefelsaures Kupferoxyd mit selensaurem oder schwefelsaurem Zinkoxyd, Nickeloxyd oder Bittererde zusammen auflöst und krystallisiren lässt; man erhält also auf diese Weise diese 14 Salze unter einer und derselben Form; diese Krystalle enthalten gewöhnlich die Salze nicht in einem bestimmten Verhältniss, sondern je nachdem die Mischung der Salze in der Auflösung verschieden war, ist auch das Verhältniss der zusammenkrystallisirten Salze verschieden. Einen sehr schönen Versuch von solchem Zusammenkrystallisiren kann man mit dem Kali- und Ammoniakalaun machen.

Wenn man einen Krystall von Kalialaun in eine Auflösung von Ammoniakalaun hineinlegt, so vergrössert sich der Krystall, indem sich Ammoniakalaun regelmässig darauf absetzt; legt man diesen Krystall wiederum in eine Auflösung von Kalialaun, so nimmt er wiederum zu, indem Kalialaun darauf sich absetzt, und indem man dies verschiedene Male wiederholt, erhält man einen Krystall, der aus verschiedenen Schichten von Kalialaun und Ammoniakalaun besteht; denselben Versuch kann man mit den obigen Salzen auch anstellen. Von den schwefelsauren Salzen habe ich dies schon in einer anderen Abhandlung angeführt, aber auch bei den selensauren Salzen hat sich diese Thatsache wiederholt.

Die Bestimmung des Wassergehalts der Salze dieser Abtheilung hat besondere Schwierigkeit. Die Krystalle haben einen sehr deutlichen blättrigen Bruch und sind häufig zusammengruppirt, so dass dadurch Höhlungen entstehen, die noch mit Flüssigkeiten angefüllt sind. Sucht man dies Wasser durch eine erhöhte Temperatur fortzuschaffen, so entweicht auch schon ein Theil des Krystallisationswassers, weil eine geringe Temperaturverschiedenheit eine Verwandtschaft des Salzes zum Wasser

hervorbringt. Ich habe daher bei sehr langsam gebildeten Krystallen, besonders bei den Krystallen des Eisenvitriols von Fahlun, die Bestimmung des Wassers gemacht und etwas mehr Wasser, als in einer früheren Abhandlung angegeben worden ist, gefunden; die Krystalle enthalten nach mehreren Analysen, worin ich nicht nur die Menge des Wassers, sondern auch die Menge der Basis und der Säure bestimmt habe, 7 Proportionen Wasser.

33.

Ueber das Verhältniss

des spezifischen Gewichts der Gasarten zu den chemischen Proportionen.

Abhandl. d. Königl. Akad. d. Wissensch. 1833, S. 425—457; ausserdem veröffentlicht in Pogg. Ann. 29, 1833, S. 193—230; Ann. Pharm. 12, 1834, S. 137—175; Ann. Chim. 55, 1833, S. 5—41; ein kurzer Auszug B. J., 1835, S. 89—92 u. S. 160.

Ehe ich die Methode beschreibe, welche ich zur Bestimmung des spezifischen Gewichts verschiedener gasförmiger Körper angewandt habe, werde ich kurz die Resultate meiner Versuche anführen. Es war bei diesen Versuchen meine Absicht, mich besonders auf die Bestimmung einfacher Substanzen und der aus ihnen gebildeten Verbindungen zu beschränken, um zu einem allgemeinen Resultat über das Verhältniss zu kommen, in welchem der Raum, den eine zusammengesetzte Verbindung einnimmt, zu dem Raum steht, welchen die Elemente, woraus sie besteht, einnehmen.

Humboldts Untersuchung über den Gehalt der atmosphärischen Luft an Sauerstoff und Stickstoff, welche er in Verbindung mit Gay-Lussac so beendigte, dass man seitdem nichts Neues hinzugefügt hat, hat zu den zwei wichtigen Resultaten geführt, dass die Luft, woher man sie nehmen möge, Stickstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnisse enthalte, und dass sich Wasserstoff und Sauerstoff so miteinander verbinden, dass 2 Maass Wasserstoffgas sich mit 1 Maass Sauerstoffgas zu Wasser vereinigen. Durch dieses letztere Resultat ist es möglich gewesen, nicht allein die Zusammensetzung des Wassers dem Gewichte nach viel genauer als vorher zu bestimmen, welche Bestimmung wiederum auf die Zusammensetzung vieler anderer chemischer Verbindungen von grossem Einfluss war, sondern Gay-Lussac hat, indem er die Entdeckung dieses Gesetzes weiter verfolgte, ein einfaches Verhältniss dem Maasse nach bei den Verbindungen, welche Sauerstoff, Stickstoff, Wasser-

stoff und Chlor miteinander eingehen, aufgefunden. Die Verhältnisse, in welchen sich diese Gase verbinden, sind folgende:

1	Maass	mit	1	Maass,
2	„	„	1	„
2	„	„	3	„
1	„	„	3	„
2	„	„	5	„
2	„	„	7	„

Das Verhältniss 2 Maass mit 7 Maass kommt nur einmal vor.

An diese Untersuchung schloss sich zunächst eine zweite an, in welchem Verhältniss nämlich der Raum, welchen die gebildete Verbindung einnimmt, zu dem Raum steht, welchen die Elemente, woraus sie besteht, einnehmen. Nach dem Resultate dieser Untersuchung verbindet sich:

1	Maass	mit	1	Maass	zu	2	Maass,
1	„	„	2	„	„	2	„
1	„	„	3	„	„	2	„

Das spezifische Gewicht von Verbindungen, in welchen sich 2 Maass mit 3, mit 5 oder mit 7 verbinden, konnte man damals nicht bestimmen, obgleich zahlreiche Untersuchungen solcher Verbindungen um so wichtiger werden konnten, weil man bei der Entdeckung eines allgemeinen Gesetzes, aus dem spezifischen Gewichte zusammengesetzter Verbindungen auf das spezifische Gewicht der Elemente schliessen konnte, wie es z. B. schon aus dem angeführten Resultat möglich war, aus dem spezifischen Gewicht und der Zusammensetzung der Kohlensäure und des Kohlenoxydgases auf das spezifische Gewicht des Kohlenstoffs zu schliessen, und aus dem spezifischen Gewicht der Fluorwasserstoffsäure auf das des Fluors.

Wenn man das damals von Berzelius entdeckte und durchgeführte Gesetz von den bestimmten Proportionen mit noch anderen Thatsachen zusammen verglich und auf beide die von Dalton entdeckte atomistische Theorie anzuwenden versuchte, schien es sehr wahrscheinlich, dass jede einfache Gasart bei gleichem Raum eine gleiche Anzahl von Atomen enthielte. Eine Annahme, welche jedoch nur für die einfachen Gasarten gelten konnte, und nicht bei den zusammengesetzten, da z. B. das Stickstoffoxydgas in demselben Raum nur die Hälfte von Atomen enthält wie die Gasarten, woraus es besteht.

Dumas' Bestimmung des spezifischen Gewichts des Schwefelgases hat bewiesen, dass ebenso wie bei den zusammengesetzten Gasarten, bei den einfachen bei gleichem Raume die Anzahl der Atome nicht dieselbe sei, sondern dass das Schwefelgas dreimal mehr Atome wie das Sauerstoffgas bei gleichem Raume enthalte.

Alle bisher angestellten Versuche zeigen aber, dass bei gleichem Raume die Anzahl der Atome in allen Gasarten in einem einfachen Verhältnisse steht.*) Ich habe diese in der zweiten Zahlenreihe aufgeführt und werde die Gründe für die angenommenen Zahlen gleich nachher anführen. Das berechnete spezifische Gewicht, welches in der letzten Reihe der folgenden Tabelle angeführt ist, ist nach diesem Verhältniss berechnet.

Von folgenden gasförmigen einfachen Körpern ist das spezifische Gewicht bestimmt:

		Beobachtet		Anzahl der Atome	Berechnet
Sauerstoff	=	1,10260	BD.	1	
Wasserstoff	=	0,06880	BD.	1	
Stickstoff	=	0,97600	BD.	1	
Chlor	=	2,47	GT.	1	2,44033
Brom	=	5,54	M.	1	5,393
Jod	=	8,716	D.	1	8,70111
Schwefel	=	6,51 — 6,617	D.	3	6,65415
	=	6,9	M.		
Phosphor	=	4,420	D.	2	4,32562
	=	4,58	M.		
Arsenik	=	10,6	M.	2	10,36536
Quecksilber	=	6,976	D.	$\frac{1}{2}$	6,97848
	=	7,03	M.		

*) Dieses Gesetz lässt sich auch so ausdrücken: der Raum, welchen eine gasförmige Verbindung von Gasen einnimmt, steht in einem einfachen Verhältniss zu dem Raum, welchen die Gase vorher einnehmen. Einfacher kann man dieses Verhältniss noch angeben, wenn man sich so ausdrückt: wenn Gase sich verbinden, so erleiden sie, jedes für sich, eine Verdünnung oder eine Verdichtung nach einem sehr einfachen Verhältniss und verbinden sich dann ohne Raumveränderung. Nach der ersten Art würde man z. B. sagen: 7 Maass eines Gemenges von 1 Maass Phosphorgas und 6 Maass Wasserstoff- oder Chlorgas verdichten sich zu 6 Maass, und 11 Maass eines Gemenges von 1 Maass Phosphorgas und 10 Maass Chlorgas verdichten sich zu 6 Maass; nach der zweiten: 1 Maass Phosphorgas verbindet sich mit 3 Maass Wasserstoff- oder Chlorgas, welche bis zur Hälfte verdichtet worden sind, zu 4 Maass, und 1 Maass Phosphorgas mit 5 Maass Chlorgas, welches vorher einen Raum von 10 Maass einnahm, zu 6 Maass. Man erhält auf diese Weise dieselben Ausdrücke und Beobachtungen, welche die atomistische Theorie darbietet. Betrachtungen dieser Art kann man anwenden, um eine Erklärung für verschiedene physikalische Eigenschaften der einfachen und zusammengesetzten Substanzen zu versuchen, und sie werden unstreitig, aber nur wenn sie zu Versuchen leiten, nützlich werden können.

Von folgenden Verbindungen dieser Körper untereinander ist das spezifische Gewicht bestimmt:

	Beobachtet		Anzahl der Atome	Berechnet
Wasser	0,6235	G.	½	0,62010
Stickstoffoxydul	1,5204	C.	½	1,52730
Stickstoffoxyd	1,0388	Bé.	½	1,03930
Salpetrichte Salpetersäure	1,72	M.	⅛	1,59060
Ammoniak	0,5967	BA.	½	0,59120
Chlorwasserstoff	1,2474	BA.	½	1,2544
Bromwasserstoff	2,73107	*)	½	2,73107
Jodwasserstoff	4,44	G.	½	4,38495
Schweflichte Säure	2,247	B.	½	2,21162
Schwefelsäure, wasserfr.	3,0	M.	½	2,76292
Schwefelwasserstoff	1,912	GT.	½	1,17782
Chlorschwefel	4,70	D.	⅓	4,658
Phosphorwasserstoff	1,1214	D.	½	1,1896
	1,100 — 1,91	R.		
Flüssiger Chlorphosphor	4,8765	D.	½	4,7414
Fester Chlorphosphor	4,85	M.	⅓	4,79
Arsenichte Säure	13,85	M.	1	13,3
Arsenikwasserstoff	2,695	D.	½	2,69454
Chlorarsenik	6,3006	D.	½	6,25183
Jodarsenik	16,1	M.	½	15,64
Quecksilberchlorür (Calomel)	8,35	M.	½	8,20
Quecksilberchlorid (Sublimat)	9,8	M.	½	9,42
Quecksilberbromür	10,14	M.	½	9,675
Quecksilberbromid	12,16	M.	½	12,373
Quecksilberjodid	15,6 — 16,2	M.	½	15,68
Schwefelquecksilber (Zinnober)	5,51	M.	⅓	5,39.**)

Ausser von diesen hat man noch das spezifische Gewicht mehrerer Verbindungen ermittelt, welche wieder aus Verbindungen zusammengesetzt sind, deren spezifisches Gewicht sich bestimmen lässt; dahin

*) Bromwasserstoff nicht durch direkte Wägung, sondern dadurch, dass man ermittelt hat, dass 1 Maass Bromwasserstoff aus ½ Maass Bromgas und ½ Maass Wasserstoffgas besteht.

**) BD. bedeutet Berzelius und Dulong, B. Berzelius, Bé. Bérard, BA. Biot und Arago, G. Gay-Lussac, GT. Gay-Lussac und Thénard, C. Colin, R. Rose, D. Dumas, M. Mitscherlich.

gehören besonders die Cyanverbindungen; die Aether- und Kohlenwasserstoffverbindungen erwähne ich nicht, da man über die Art, wie man ihre Zusammensetzung anzusehen hat, noch nicht einig ist.

	Bestimmt		Berechnet
Cyan	1,8064	G.	1,81879
Cyanwasserstoff	0,9476	G.	0,94379

Aus dem spezifischen Gewichte dieser Substanzen folgt nun, dass sich verbinden:

Maass		Maass		Maass
1 Stickstoffgas	mit	1 Sauerstoffgas	zu	2 Stickstoffoxydgas.
1 Chlorgas	„	1 Wasserstoffgas	„	2 Chlorwasserstoffgas.
1 Bromgas	„	1 „	„	2 Bromwasserstoffgas.
1 Jodgas	„	1 „	„	2 Jodwasserstoffgas.
1 Cyangas	„	1 „	„	2 Cyanwasserstoffgas.
1 „	„	1 Chlorgas	„	2 Clorcyangas.
1 Quecksilbergas	„	1 „	„	2 Quecksilberchloridgas.
1 „	„	1 Bromgas	„	1 Quecksilberbromidgas.
1 „	„	1 Jodgas	„	1 Quecksilberjodidgas.
2 Wasserstoffgas	„	1 Sauerstoffgas	„	2 Wassergas.
2 Stickstoffgas	„	1 „	„	2 Stickstoffoxydulgas.
2 Quecksilbergas	„	1 Chlorgas	„	2 Quecksilberchlorürgas.
2 „	„	1 Bromgas	„	2 Quecksilberbromürgas.
2 Sauerstoffgas	„	1 Stickstoffgas	„	2 salpetricht. Salpetersäuregas.
1 Stickstoffgas	„	3 Wasserstoffgas	„	2 Ammoniakgas.
1 Arsenikgas	„	3 Sauerstoffgas	„	2 Arsenichtesäuregas.
1 Schwefelgas	„	3 Chlorgas	„	3 Chlorschwefelgas.
1 „	„	6 Sauerstoffgas	„	6 Schweflichtesäuregas.
1 „	„	6 Wasserstoffgas	„	6 Schwefelwasserstoffgas.
1 Phosphorgas	„	6 „	„	4 Phosphorwasserstoffgas.
1 Arsenikgas	„	6 „	„	4 Arsenikwasserstoffgas.
1 Phosphorgas	„	6 Chlorgas	„	4 Phosphorchlorürgas.
1 Arsenikgas	„	6 „	„	4 Arsenikchlorürgas.
1 „	„	6 Jodgas	„	4 Arsenikjodürgas.
1 Schwefelgas	„	6 Quecksilbergas	„	9 Schwefelquecksilbergas.
1 „	„	9 Sauerstoffgas	„	6 Schwefelsäuregas.
1 Phosphorgas	„	10 Chlorgas	„	6 Phosphorchloridgas.

Aus dem Verhältniss, in welchem der Schwefel sich mit anderen Substanzen verbindet, aus der Krystallform seiner Verbindungen und seiner Wärmekapazität folgt, dass sich die Anzahl der Atome im Sauerstoffgase, Chlorgase u. s. w. zu der im Schwefelgase wie 1 : 3, zu der in

der gasförmigen schweflichten und Schwefelsäure, zu der des Schwefelwasserstoffgases, und zu der des Chlorschwefelgases wie 1 : 2 verhält. Nimmt man dagegen in allen einfachen Gasarten bei gleichen Maassen gleiche Anzahl Atome an, so würde sich die Anzahl Atome im Sauerstoffgase, Chlorgase u. s. w. zu der in der gasförmigen schweflichten Säure und Schwefelsäure, zu der im Schwefelwasserstoffgase, und zu der im Chlorschwefel wie 1 : 6, und zu der im Schwefelquecksilber wie 1 : 9 verhalten. Da diese Verhältnisse bei den übrigen Verbindungen nicht vorkommen, und zu komplizirt sind, um im Mindesten wahrscheinlich zu sein, so stimmt also der Schluss, welchen man aus dem spezifischen Gewichte der gasförmigen Schwefelverbindungen auf die Anzahl der Atome im Schwefelgase machen kann, vollkommen mit dem, was man aus dem Verhältnisse, wonach die Schwefelverbindungen zusammengesetzt sind, aus ihrer Krystallform und der Wärmekapazität schliessen kann, überein. Weder aus dem Verhältniss, wonach die Phosphor- und Arsenikverbindungen zusammengesetzt sind, noch aus ihrer Eigenschaft, noch aus aus ihrer Form kann man bestimmen, ob das Phosphorgas ebenso viel oder doppelt so viel Atome als das Sauerstoffgas, Chlorgas u. s. w. bei gleichen Maassen enthält, nur die Wärmekapazität spricht für die doppelte Anzahl. Nimmt man diese an, so verhält sich die Anzahl der Atome im Sauerstoffgase u. s. w. zu der im Phosphor- und Arsenikwasserstoffgase, und zu der im Phosphorchlorür-, Arsenikchlorür- und Arsenikjodürgase wie 2 : 1, also wie zu der im Ammoniak; zu der in der arsenichten Säure wie 1 : 1, und zu der im Phosphorchlorid wie 3 : 1. Bei gleicher Anzahl ist das erste Verhältniss wie 4 : 1, das zweite wie 2 : 1, das dritte wie 6 : 1, welche Verhältnisse allerdings nicht so einfach sind wie die ersteren, aber doch nicht so zusammengesetzt, dass sie als entscheidend für die doppelte Anzahl betrachtet werden könnten.

Da die selenichte Säure und schweflichte Säure gleiche Atome enthalten, aber Verbindungen eingehen, welche sehr voneinander verschieden sind, so war es nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob das spezifische Gewicht der beiden Säuren im gasförmigen Zustande nicht ein abweichendes Verhältniss zeigte; ich fand das spezifische Gewicht der gasförmigen selenichten Säure zu 4,0, woraus folgt, dass 1 Maass selenichter Säure wie die schweflichte Säure 1 Maass Sauerstoff enthält; nach diesem Verhältniss berechnet, erhält man nämlich 3,85.

Da bei allen den Metallen, in denen man die relative Anzahl der Atome mit Sicherheit kennt, kein Metalloxyd vorkommt, in welchem 4 Atome Metall mit 1 Atom Sauerstoff verbunden sind, und die Metalloxyde, in welchen 2 Atome Metall mit 1 Atom Sauerstoff schon die Eigenschaften der Suboxyde besitzen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass im Quecksilberoxydul gleichfalls dieses Verhältniss stattfinde, und dass

im Quecksilbergase, da das Quecksilberoxydul aus 4 Maass Sauerstoffgas und 1 Maass Quecksilbergas besteht, nur halb so viel Atome als im Sauerstoffgase bei gleichem Maasse enthalten sind, wofür gleichfalls die Wärmekapazität spricht.

Eine andere wichtige Frage ist, ob man nicht aus dem spezifischen Gewicht von mehreren chemischen Verbindungen auf die Anzahl Atome, welche darin enthalten sind, schliessen kann? Die Verbindungen des Zinns und Titans mit dem Chlor, und die des Antimons mit dem Chlor, und die des Kiesels und Bors mit dem Chlor und Bor lassen solche Beobachtungen zu.

Das spezifische Gewicht des Chlorzinngases beträgt nach Dumas 9,1997 (berechnet 8,934), das des Chlortitangases 6,836 (berechnet 6,555); aus der Zusammensetzung beider Verbindungen folgt, dass in 1 Maass dieser Gasarten 2 Maass Chlor enthalten sind. Ist mit 2 Atomen Chlor 1 Atom Titan oder Zinn verbunden, so ist das Verhältniss der Anzahl der Atome im Sauerstoffgase zu der Anzahl der Atome in diesen Verbindungen wie 1 : 1; ist mit 4 Atomen Chlor 1 Atom Titan oder Zinn verbunden, so ist das Verhältniss wie 2 : 1. Da für das letztere Verhältniss insbesondere die Krystallform, unter anderen die des Titaneisens, spricht, und beide Verhältnisse so einfach sind, dass das eine wie das andere stattfinden kann, so lässt sich aus dem spezifischen Gewicht des Chlorzinns und Chlortitans nichts entscheiden.

Das spezifische Gewicht des Antimonchlorürgases habe ich zu 7,8 gefunden, berechnet beträgt es 7,32. Aus der Zusammensetzung dieser Verbindung folgt, dass 1 Maass derselben $1\frac{1}{2}$ Maass Chlorgas enthält; also eben so viel Chlorgas wie 1 Maass Phosphorchlorür und Arsenikchlorür. Das spezifische Gewicht dieser Verbindung zeigt also dieselbe Uebereinstimmung zwischen Phosphor, Arsenik und Antimon, welche man schon bei ihren übrigen Verbindungen kennt.

Das spezifische Gewicht des Chlorbors beträgt nach Dumas' Untersuchung 3,942 (berechnet 4,035), das des Fluorbors 2,312 (berechnet 2,308); aus der Zusammensetzung folgt, das 1 Maass Chlorbor $1\frac{1}{2}$ Mass Chlor, und wenn im Fluor- und Chlorgase gleiche Atome enthalten sind, 1 Maass Fluorbor $1\frac{1}{2}$ Maass Fluor und gleiche Mengen Bor enthält, dass also auch das Bor mit dem Phosphor, Arsenik und Antimon zusammenzustellen ist, wofür insbesondere die grosse Aehnlichkeit spricht, welche arsenichte Säure, Antimonoxyd und Borsäure in ihren Verbindungen, z. B. in den weinsauren, zeigen.

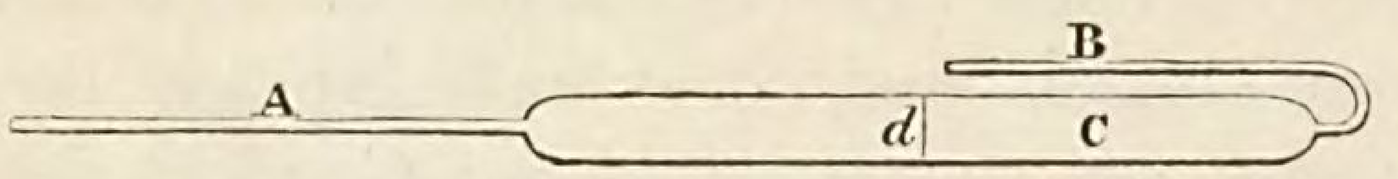
Das spezifische Gewicht des Chlorkieselgases hat Dumas zu 3,600 gefunden (berechnet beträgt es 3,598); aus der Zusammensetzung folgt, dass in 1 Maass 2 Maass Chlor enthalten sind. Sind darin 1 Atom Kiesel mit 6 Atomen Chlor verbunden, so ist das Verhältniss der Anzahl

der Atome im Sauerstoffgase zu der dieser Verbindungen wie 3 : 1, sind darin 4 Atome Chlor enthalten, wie 2 : 1. Aus dem Verhältniss, in welchem sich die Kieselsäure mit anderen Substanzen verbindet, ist es am wahrscheinlichsten, dass sie 3 Atome Sauerstoff enthält, und dass die ihr entsprechende Verbindung des Chlors mit dem Kiesel 6 Atome Chlor enthält; das spezifische Gewicht kann bei den angeführten Verhältnissen, wovon das eine ebenso einfach wie das andere ist, nichts entscheiden.

Ueber den Gebrauch des Luftthermometers.

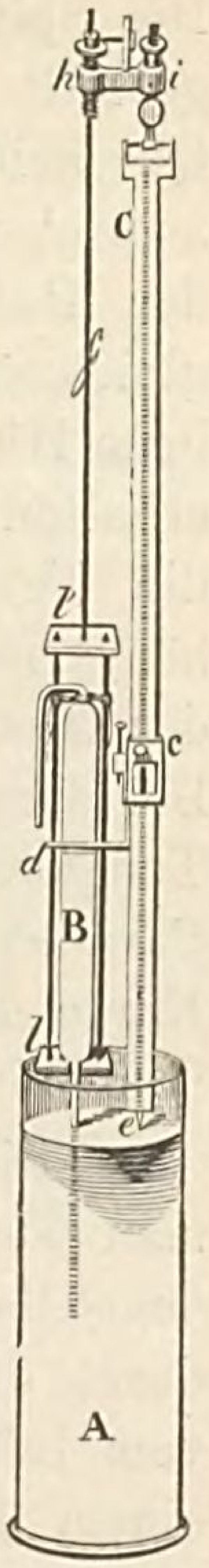
Zur Bestimmung der Temperatur unter 270° habe ich das Quecksilberthermometer angewandt; von 270° bis 700° habe ich mich der Ausdehnung der Luft bedient und dazu das Luftthermometer mit einigen Vorrichtungen versehen, durch welche die Temperatur der Luft ebenso genau wie vermittelst eines gewöhnlichen Quecksilberthermometers bestimmt werden kann.

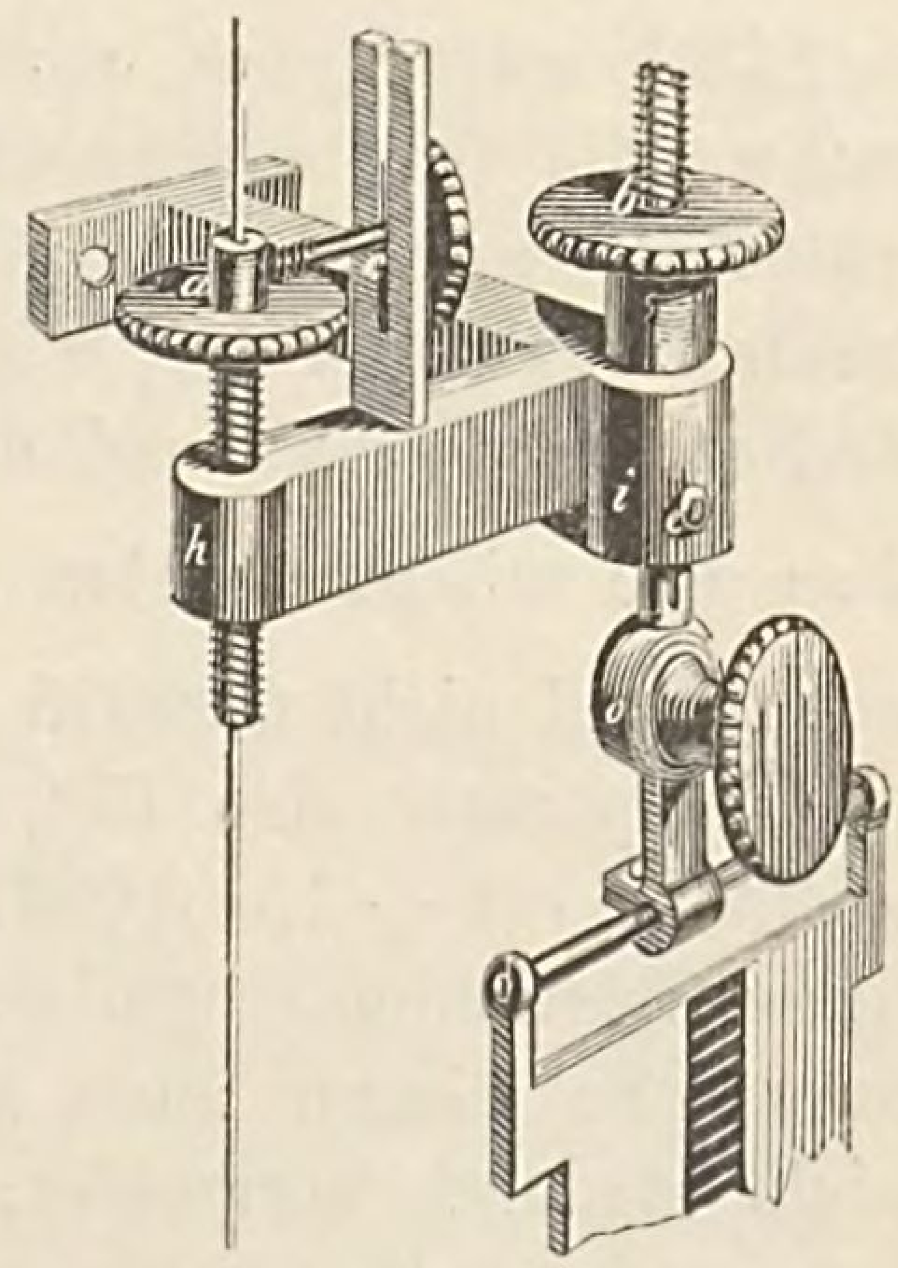
Man wendet dazu ein Glasrohr C von 1 Fuss Länge und $\frac{7}{8}$ Zoll Durchmesser an, und von so dickem Glase, dass es 75 g wiegt; in dieses



Rohr geht ungefähr 1500 g Quecksilber hinein. An beiden Enden des Rohres schmilzt man zwei weite Thermometerröhren A und B an, von gleicher Länge, und zwar von ungefähr 8 Zoll; in ein Thermometerrohr von dieser Länge gehen 2 g Quecksilber hinein, so dass sich also der Inhalt des engen Rohrs zu dem des weiten wie 1 : 750 verhält. Die Enden der Thermometerröhren zieht man aus, wobei man den Kanal etwas ausblasen kann. Das Rohr theilt man nun dem Inhalte nach in zwei gleiche Theile, die Mitte bezeichnet man mit einem durch Flusspathsäure eingeätzten Strich, welcher rund um das Rohr herumgeht. Diese Eintheilung in zwei Hälften geschieht mit Quecksilber, wovon man so viel mit einer Handpumpe in das Rohr hineinzieht, bis etwas mehr als die Hälfte des Rohrs damit gefüllt ist; man kann dadurch, dass man das Rohr umkehrt, allmählich so viel Quecksilber heraustreten lassen, bis die Oberfläche des Quecksilbers, wenn man das Rohr senkrecht stellt, beim Umkehren genau auf demselben Punkt steht. Um das Rohr bequem in den Apparat, dessen Temperatur es bestimmen soll, hineinlegen zu können, biegt man das eine enge Rohr B um. Man füllt es mit trockener Luft, indem man das Ende B mit einem Rohr mit Chlorcalcium und das Ende A mit einer Handpumpe verbindet, und zieht eine Zeit lang ganz langsam die trockene Luft hindurch; das Ende B schmilzt man ganz nahe an seiner Spitze, während es noch am Chlorcalciumrohre sitzt, mit einem Löthrohr zu. Wenn nun dieses Rohr in

dem Apparat, welchen ich gleich beschreiben werde, die Temperatur, welche man bestimmen will, erreicht hat, so schmilzt man die Spitze des Rohres A gleichfalls mit einem Löthrohr zu, und bestimmt sogleich den Barometerstand. Die Spitze A bricht man unter Quecksilber in dem Gefäss A ab, welches ohne Schwierigkeit geschieht, wenn die Spitze etwas ausgezogen war. Das Rohr hängt man alsdann perpendikulär in einem Apparat auf, dessen unterer Theil aus einem Brette l besteht, worin in der Mitte ein Loch ist, oben bindet man es mit einem Bindfaden fest; die dünnen Stäbe, welche die Bretter ll′ verbinden, und der Stab f bestehen aus Eisendraht. Der Stab f geht durch die Schraube h frei hindurch, so dass man ihn schnell hoch und niedrig stellen kann; frei über dem Stabe ist gleichfalls die dicke Hülse a, durch deren Wand die Schraube geht, so dass, wenn diese angezogen wird, der Stab darin befestigt werden kann; die genauere Einstellung macht man alsdann mit der Schraube h, durch welche man die Hülse a, die frei auf dem Kopfe dieser Schraube ruht, hoch und niedrig stellen kann, ohne dass sie sich herumdreht. Vermittelst dieser Vorrichtung stellt man das Rohr so hoch, dass das hineingetretene Quecksilber genau bis zum Strich geht, welches stattfindet, wenn der Strich die Oberfläche des Quecksilbers schneidet. Die Höhe des Quecksilbers bestimmt man mit einem Maassstabe, welcher sich in eine Spitze e endigt. Der Maassstab hängt in zwei Charnieren, welche zwei gegeneinander perpendikuläre Bewegungen zulassen, so dass er durch seine Schwere sich perpendikulär stellt; beim Charnier o ist eine Schraube angebracht, welche, wenn man ihn weglegen will, losgeschraubt wird. Von diesem Charnier geht eine Stange, welche oben eine Schraube hat, durch die Hülse i; diese Stange hat eine Rinne, in welche ein in der Hülse befestigter Stift e hineingeht, so dass man vermittelst des Schraubenkopfes b, worin eine Schraubenmutter sich befindet, und welcher auf der Hülse i frei aufliegt, den Maassstab hoch und niedrig stellen kann, ohne dass er sich mit herumdreht. Der Maassstab ist mit einem Nonius c versehen, welcher mit einer Schraube eingestellt wird; um mit dem Maassstab noch bis unten an die Oberfläche des Quecksilbers kommen zu können, hat der Nonius mit einem sehr





dünnen, in einem rechten Winkel gebogenen Ansatz versehen werden müssen, dessen untere scharfe Kante in dieser Zeichnung bei d steht. Die Spitze e ist mit Stellschrauben versehen, so dass sie gerade so gestellt ist, dass wenn sie und die scharfe Kante des Ansatzes das Quecksilber berührt, der Nonius 90 mm zeigt. Am Maassstabe kann man $\frac{1}{20}$ mm direkt ablesen und $\frac{1}{100}$ mm abschätzen. Mit dem Ablesen der Höhe wartet man, bis die einzelnen Theile des Apparats eine gleichmässige Temperatur erreicht haben, welches, da der Apparat B beim Hineinhängen durch die warme Hand leicht eine höhere Temperatur erhalten hat, sehr zu berücksichtigen ist; und bestimmt dann zugleich die Temperatur des Apparats und den Barometerstand. Am besten hängt man das Barometer daneben auf, damit die Quecksilbersäule und der Maassstab desselben auch die Temperatur des Apparats annimmt. Bei dieser Art Beobachtung hat man also keine Korrektionen für die Temperatur der Quecksilbersäule und des Maassstabes zu machen. Jede Parallaxe beim Ablesen vermeidet man dadurch, dass man die scharfe Kante des Ansatzes, die Quecksilberoberfläche und den rund um das Glasrohr herumgehenden Strich in eine Ebene bringt.

Die Ausdehnung, welche die Luft in der Röhre erlitten hat, findet man aus dem Raum, welchen die im Rohr zurückgebliebene Luft bei demselben Druck einnimmt, bei welchem man die Erwärmung anstellte; durch den Versuch findet man, dass die zurückgebliebene Luft die Hälfte vom Inhalt des Thermometers einnimmt, und dass diese Hälfte unter einem Druck einer Quecksilberhöhe sich befindet, welcher um die gemessene Höhe geringer ist als der Barometerstand. Der Barometerstand betrug z. B. 762,00 mm, die Höhe der Quecksilbersäule im Rohr 242 mm, so ist die Luft durch die erhöhte Temperatur um $\frac{762}{762,00 - 242,00} \cdot 2$ $= 2,9308$ ausgedehnt worden. Will man nun, wie es für diese Versuche nothwendig ist, bestimmen, um wieviel die Luft von 0° sich durch die erhöhte Temperatur ausgedehnt hat, so muss man die Ausdehnung, welche durch die Temperatur, wobei der Versuch angestellt, entsteht, noch in Rechnung bringen; und da diese Ausdehnung im Glase stattfindet, das Glas also mit ausgedehnt wird, welches $\frac{1}{38700}$ beträgt, so muss man für jeden Grad nicht 0,00375, sondern 0,00372 in Rechnung bringen. War die Temperatur also 15°, so beträgt die Ausdehnung der Luft von 0° an $2,9308 \cdot (1 + 15 \cdot 0,00372) = 3,09433$. War der Barometerstand bei dieser Bestimmung von dem beim Zublasen des Rohrs verschieden, so muss man diesen auch noch in Rechnung bringen, was man jedoch leicht dadurch vermeidet, dass man sogleich nach dem Erkalten des Apparats die Bestimmung der Ausdehnung der Luft vornimmt.

Nach diesem Versuch verhält sich also der Raum, welchen die atmosphärische Luft beim Zuschmelzen einnahm, zu dem, welchen sie bis bei 0° einnahm, wie 3,09433 : 1; oder das Gewicht der Luft, welche in dem Gefäss beim Zuschmelzen enthalten war, verhält sich zu dem Gewicht der Luft, welche bei 0° darin enthalten war, wie 1 : 3,0943.*)

Da die Ausdehnung des Glases für jeden Grad von 0° bis 100° 0,00002548 und von 0° bis 300° 0,000030325 beträgt, so kann man sie von 0° bis 600° ohne bedeutenden Fehler zu 0,00003479 annehmen; aus der Ausdehnung der Luft findet man also, dass die Temperatur $564° = \left(\frac{3,0944 - 1}{0,00375 - 0,00003497}\right)$ betrug.

Nachdem man auch die andere Spitze abgebrochen hat, lässt man das Quecksilber aus der Röhre herauslaufen, reinigt dieselbe vollständig davon mit Salpetersäure und füllt sie, wie ich angeführt habe, wieder mit trockner Luft. Man kann ein solches Rohr zu sehr vielen Versuchen anwenden; am Ende jedes Versuchs kann man sich überzeugen, ob auch der Strich noch genau den Mittelpunkt zeigt; sollte dieses nicht mehr der Fall sein, so bestimmt man, indem man das Quecksilber abwägt, welches in die grössere Abtheilung mehr hineingeht als in die kleinere, das Verhältniss des Theils des Rohrs, welcher mit Luft gefüllt ist, zu dem Inhalt des ganzen Rohrs.

Bestimmung des Gewichts der erhitzten Gasart.

Um einen bestimmten Raum mit dem erhitzten gasförmigen Körper zu füllen, habe ich mich der Methode bedient, welche Dumas zuerst mit so glücklichem Erfolge angewandt, und die ihn zu so vielen schönen Resultaten geführt hat. Er brachte nämlich, wie bekannt ist, in einen Kolben die flüchtige Substanz in einem solchen Ueberschuss hinein, dass sie in Gasform einen sehr bedeutend grösseren Raum einnahm, als der Inhalt des Kolbens betrug, zog den Hals des Kolbens in eine Spitze aus, erhitzte den Kolben in einem Bade von leichtflüssigem Metallgemenge und schmolz die Spitze zu, wenn der Kolben bis über den Kochpunkt der Substanz erhitzt war.

*) Die angeführte Berechnung kann man zu folgender Formel zusammenstellen:

$$\frac{a}{b} = 2 \cdot \frac{p}{p - d} \cdot (1 + 0,00372\ t) \cdot \frac{p''}{p'}$$

a = das Gewicht der Luft, welche bei 0° in das Rohr hineingeht, b Gewicht der Luft, womit beim Zublasen das heisse Rohr gefüllt war, d Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer, p = beobachteter Barometerstand und p' korrigirter Barometerstand bei der Bestimmung der Quecksilberhöhe im Rohre, p'' korrigirte Barometerhöhe beim Zuschmelzen des Rohrs.

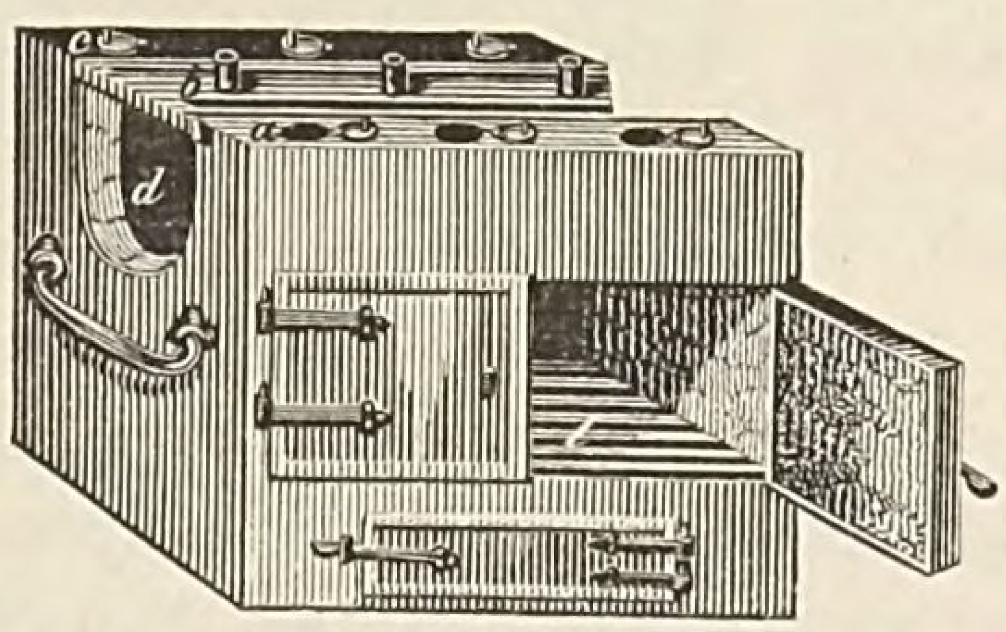
Da bei mehreren Körpern, deren spezifisches Gewicht ich bestimmte, der hohe Kochpunkt derselben die Anwendung des Metallbades, welches die Röhren zusammendrücken würde, unmöglich macht, sowie überhaupt das Metallbad jenseits 300° nicht bequem mehr anwendbar ist, so will ich die besonderen Methoden, welche ich angewandt habe, anführen, und zwar zuerst die Methode, welche ich bei einer Temperatur von über 300°, dann die, welche ich von 100° bis 300°, und zuletzt die, welche ich bei 100° angewandt habe.

Bei den Substanzen, welche zu diesen Bestimmungen bis zur Rothglühhitze erhitzt werden mussten, habe ich ein Rohr, genau von der-

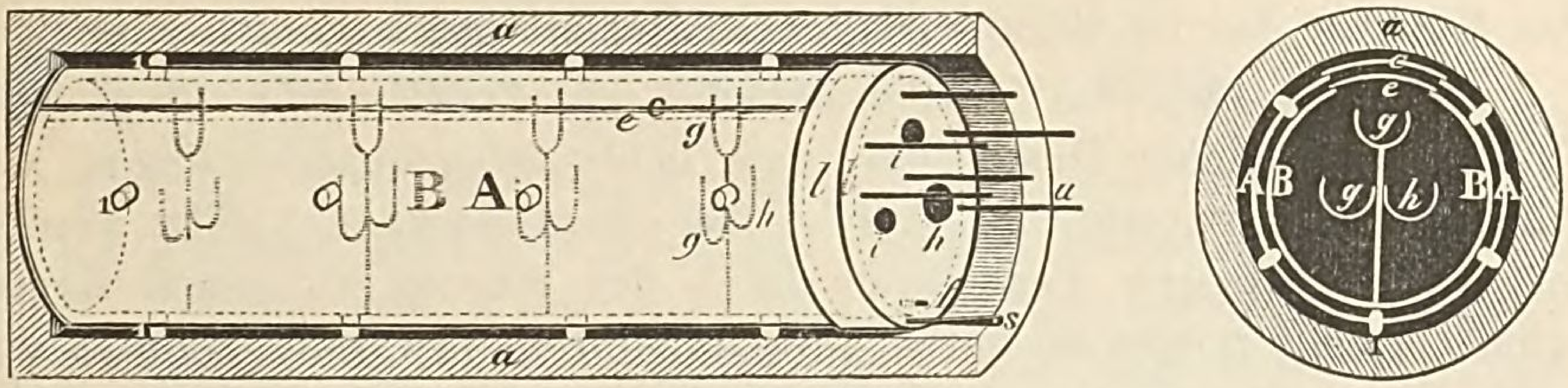


selben Grösse wie das Luftthermometer, angewandt. Das Rohr wurde zuerst vollständig trocken gemacht, indem das Ende C mit einem Rohr mit Chlorcalcium und das Ende A mit einer Handpumpe verbunden wurde, und eine Zeit lang trockene Luft durchgezogen wurde. War es vollkommen trocken, so wurde das Rohr bei e zugeblasen und die Substanz, welche gleichfalls vorher erwärmt und wasserfrei gemacht wurde, hineingeschüttet, und zwar in solchem Ueberschuss, dass ungefähr 30 Mal mehr hineingeschüttet wurde, als davon am Schluss der Operation als Gas darin zurückblieb.

Das Rohr und das Luftthermometer wurden nun in einen Apparat nebeneinander gestellt, in welchem beide so genau als möglich dieselbe Temperatur erhielten. Dieses erreicht man dadurch, dass man einen eisernen Cylinder, welchen man an dem einen Ende mit einem dicken Boden versieht, in einem Zugofen, dessen Temperatur man durch Schiefer und eingelegte Steine so reguliren kann, dass der Cylinder zu gleicher Zeit an allen Stellen gleich stark roth glüht; die Wände des Cylinders müssen wenigstens 1 Zoll dick sein. In diesen Cylinder stellt man den Apparat, worin die Röhren sich befinden; dieser besteht aus zwei vorn und hinten geschlossenen Cylindern, wovon der eine im anderen steckt; in der Wand des äusseren Cylinders A sind an mehreren Stellen kupferne Stäbe angebracht, welche jede Berührung des äusseren Cylinders mit dem eisernen und mit dem inneren verhindern, so dass die Luft, welche sich dazwischen befindet, rund herum und hinten und vorn frei zirkuliren kann. In dem einen Cylinder sind vier Stangen angebracht, woran gebogene Haken gh befestigt sind, auf diese legt man nebeneinander das Luftthermometer



und das Glasrohr mit der Substanz, verschliesst die obere Oeffnung des Cylinders mit dem Deckel e und die vordere mit dem Deckel l, in welchen Oeffnungen für die Enden A der Glasröhren befindlich sind. Der innere Cylinder B wird alsdann in den äusseren A gesteckt, und dieser mit seinen Deckeln c und l gleichfalls verschlossen; die Oeffnung h



ist wegen des Endes A des Rohres B etwas grösser als die Oeffnung i, welche nur so gross ist als das Ende A des Luftthermometers. Um aber den Luftzug abzuhalten, kann man sie mit einem Schieber verkleinern; der Deckel l ist noch mit einigen kupfernen Stäben zum Auflegen von Kohlen versehen.

Wenn der eiserne Cylinder gleichmässig schwach roth glüht, setzt man den Apparat hinein; unter der Stange s befestigt man ein Netz, worauf man, sowie auf die Stangen a, glühende Kohlen legt, so dass das Glasrohr bis 0 damit umgeben ist. Wenn die Substanz sich zu verflüchtigen anfängt, so entweicht zuerst der grösste Theil der atmosphärischen Luft, welche späterhin von dem sich entwickelnden Dampfe fast ganz vollständig ausgetrieben wird. In dem Ende A, welches man kalt halten kann, werden die Dämpfe verdichtet, und zwar vollständig, dass man z. B. bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts des Arsenikdampfes keinen Geruch nach Arsenik im Laboratorium bemerkt. Hat die Entwickelung der Dämpfe aufgehört, welches man leicht beobachten kann, so schmilzt man rasch und zu gleicher Zeit das Luftthermometer und das Glasrohr zu, und zwar bei 0. Man nimmt alsdann die auf dem Netze liegenden Kohlen fort und zieht mit einem Haken, welchen man in das Loch der Stange s steckt, den Apparat aus dem Ofen, indem man ein Eisenblech darunter hält, worauf man ihn erkalten lässt.

Sehr leicht gelingt es bei den Substanzen, welche bei einer hohen Temperatur flüchtig sind, den ganzen Inhalt des Rohrs in dem vorderen Ende bei 0 nach dem Zuschmelzen zu verdichten; wenn man nämlich die Kohlen weggenommen hat, so wird das Gas in diesem Theil des Rohrs sogleich verdichtet, und aus dem heissen Rohre strömt neues Gas hinein, welches gleichfalls sogleich verdichtet wird. Man kann die

Spitze t mit Wasser kalt machen und auf diese Weise, während inwendig über 500° ist, alles Gas darin condensiren. Wenn man also die Quantität der Luft, die in dem Gefäss zurückbleibt, welche, wie ich gleich anführen werde, höchstens 1 bis $1\frac{1}{2}$ pCt. beträgt, unberücksichtigt lässt, so ist, wenn man diese Spitze abbricht, sie wiegt, glüht und wieder wiegt, das, was sie vor dem Glühen mehr wiegt als nach dem Glühen, das Gewicht des im Rohr vorher enthaltenen Gases.

Dadurch, dass das Luftthermometer und das Glasrohr von gleicher Grösse und gleicher Dicke sind, dass beide nebeneinander liegen, und durch die erwärmende Luft, welche frei circuliren kann, erhitzt werden, und diese Luft ihre Temperatur durch den inneren kupfernen Kasten erhält, welche wiederum durch circulirende Luft erwärmt, und dass derselbe Fall beim äusseren Cylinder A eintritt, wofür die Luft durch den grossen eisernen Cylinder, welcher ein Wärmereservoir ist, erwärmt wird, so haben beide Glasröhren eine so gleiche Temperatur, dass, wenn man zwei Luftthermometer anwendet, beide genau dieselbe Temperatur zeigen. Man kann auf den Haken g (S. 331) ein solches zweites Thermometer stellen; ich habe es aber gewöhnlich für unnöthig gehalten.

Durch das Luftthermometer findet man auch, wie ich schon angeführt habe, in welchem Verhältniss das Gewicht der Luft, welche bei 0° in dem Luftthermometer enthalten ist, zu der steht, welche beim Zuschmelzen darin enthalten war. Um den Druck, unter welchem es sich befand, berechnen zu können, muss man gleich beim Zuschmelzen das Barometer beobachten.

Das sorgfältig gereinigte Glasrohr wird nun mit seinem Inhalt gewogen, und zugleich die Temperatur der Waage und der Barometerstand bestimmt. Die ausgezogene Spitze e wird dann unter Wasser, welches vorher sorgfältig ausgekocht worden ist, vorsichtig abgebrochen; gewöhnlich ist ein wenig atmosphärische Luft, $\frac{1}{3}$ pCt. vom Inhalt des Rohrs, darin zurückgeblieben; diese bestimmt man, indem man das Rohr mit dem hineingetretenen Wasser wiegt, und nachher, indem man die Luft austreibt, es ganz mit Wasser füllt und die dadurch entstandene Gewichtszunahme bestimmt. Das Rohr ganz mit Wasser gefüllt und mit der abgebrochenen Spitze wird gewogen, das Wasser lässt man aus dem Rohr herausfliessen, reinigt es von der Substanz, trocknet es vollständig aus, füllt es mit trockner Luft und bestimmt das Gewicht des Rohrs und der abgebrochenen Stücke.

Ich will die Bestimmung des spezifischen Gewichts des Arseniks als ein Beispiel anführen, wie man aus der angegebenen Bestimmung das spezifische Gewicht berechnen kann.

Korrigirte*) Barometerhöhe beim Zuschmelzen 754,50 mm.

Gewicht des Rohrs mit dem Arsenik 55,417 g bei 754,50 mm korr. Bar. und 9° T.

Das Rohr ganz gefüllt mit Wasser 164,7 g, Temperatur des Wassers 12°.

Das Wasser, welches die Stelle der zurückgebliebenen Luft einnahm, betrug 0,4 g (12°) = 0,4 ccm.

Das Rohr gefüllt mit trockner Luft wog 55,1065 g.

Um den Inhalt des Rohrs zu bestimmen, muss man das Gewicht des mit trockener Luft gefüllten Rohrs von dem des mit Wasser gefüllten Rohrs abziehen, und zu der erhaltenen Zahl das Gewicht der im Rohr enthaltenen Luft, dessen Gewicht man zu viel angezogen hat, hinzu addiren:

Rohr mit Wasser	164,70
Rohr mit Luft	55,11
	109,59
Die Luft	0,14
	109,73

Hiervon muss man noch abziehen, was das im Rohr zurückgebliebene Arsenik, dessen spezifisches Gewicht 5,96 beträgt, mehr wiegt als das Wasser, dessen Raum es einnimmt, nämlich 0,35. Das Wasser, welches bei $7\frac{1}{2}$° in das Rohr hineingeht, beträgt folglich:

109,38;

nun verhält sich das Gewicht des Wassers von 4,1° zum Gewicht der Luft bei 0° und 760 mm Bar. wie 1 : 769,8.

Um aus dem Gewichte des Wassers das Gewicht der Luft zu finden, müsste die Ausdehnung des Wassers in Rechnung gebracht werden; da aber die Ausdehnung des Glases von 4,1° bis 12° gleichfalls in Rechnung gebracht werden muss, so werden die angeführten Zahlen dadurch nicht verändert; ist die Temperatur des Wassers über 12°, so ist diese Korrektion zu berücksichtigen.

Die Luft folglich, welche bei 0° und 760 mm Bar. in das Gefäss hineingeht, beträgt $\frac{109,73}{769,8}$ g = 0,1425 g. Das Rohr war bei 754,50 mm B. zugeschmolzen worden; die Luft, welche bei diesem Barometerstand hineingeht, beträgt also $\frac{754,50 \cdot 0,1425}{760}$ g = 0,1416 g.

*) Die Quecksilbersäule und der Maassstab ist nämlich auf 0° berechnet, und der Stand meines Barometers mit dem Normalbarometer des Herrn Professor Poggendorff verglichen worden.

Vermittelst des Luftthermometers wurde gefunden, dass das Gewicht der Luft, welche beim Zuschmelzen in das Glasrohr hineingeht, sich zu dem Gewicht der Luft, welche bei 0° und bei demselben Druck, welcher beim Zuschmelzen stattfand, in das Rohr hineingeht, wie 1 : 3,355 verhält. Folglich wiegt die Luft, welche bei der angewandten erhöhten Temperatur in das Glasrohr hineinging, $\frac{0,1416}{3,355}$ g = 0,0422 g.

Das Rohr mit Arsenik wurde bei 0° und 754,5 mm korr. Bar. in der Luft gewogen; wenn man das Gewicht der darin enthaltenen Substanz bestimmen will, so muss man das Gewicht des mit Luft gefüllten Rohrs abziehen und das Gewicht der Luft, welche das Rohr bei der Temperatur und dem Druck, als es mit der Substanz gewogen wurde, füllte, hinzufügen. Wir haben schon berechnet, dass bei 754,5 mm B. und 0° dieses 0,1416 g beträgt, folglich bei 9° $\frac{0,1416}{1 + 0,00372 \cdot 9} = 0,1370$ g. Das Arsenik, welches in dem Rohr beim Zuschmelzen enthalten war, beträgt also:

$$55,417 - 55,1065 + 0,1370 = 0,4475.$$

Da das Gewicht der Luft, welche bei der Temperatur, wobei das Rohr geschmolzen wurde, in das Rohr hineingeht, 0,0422 beträgt, so ist:

$$0,0422 : 0,4475 = 1 : 10,6.$$

Da aber etwas Luft in dem Glasrohr zurückgeblieben war, so ist dieses spezifische Gewicht das spezifische Gewicht eines Gasgemenges von dem Arsenikgase und etwas atmosphärischer Luft. Das Wasser, welches die Stelle der zurückgebliebenen Luft einnahm, betrug 0,4, folglich nahm diese Luft $\frac{0,40}{109,39} = 0,37$ pCt. vom Inhalt des Rohrs bei 12° oder 0,35 pCt. bei 0° ein, welches bei der Temperatur, wobei das Glasrohr zugeschmolzen wurde, 1,17 pCt. (= 0,35 · 3,355) vom Inhalt des Rohrs beträgt; bringt man diese Luft in Rechnung, so beträgt das spezifische Gewicht der arsenichten Säure:

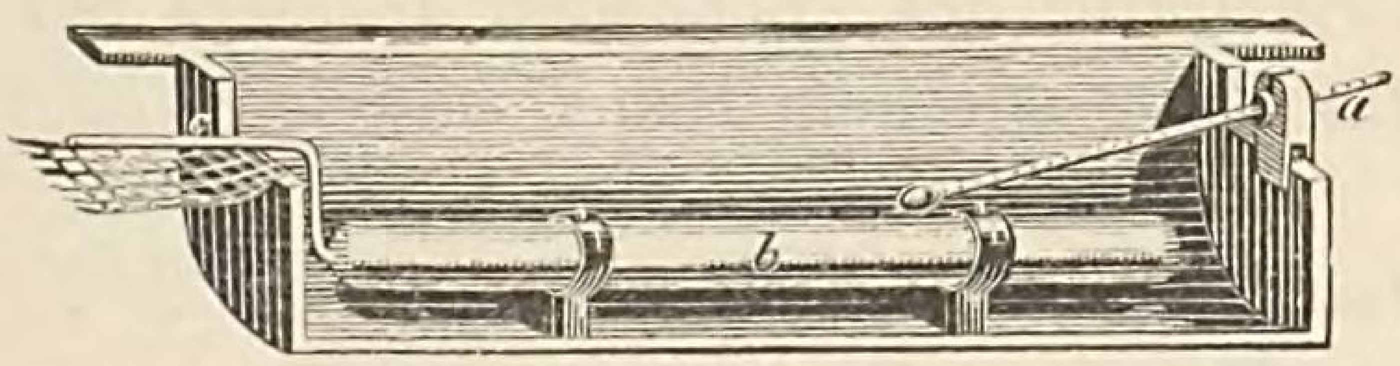
$$\frac{(10,6 \cdot 100) - 1,17}{98,83} = 10,71.$$

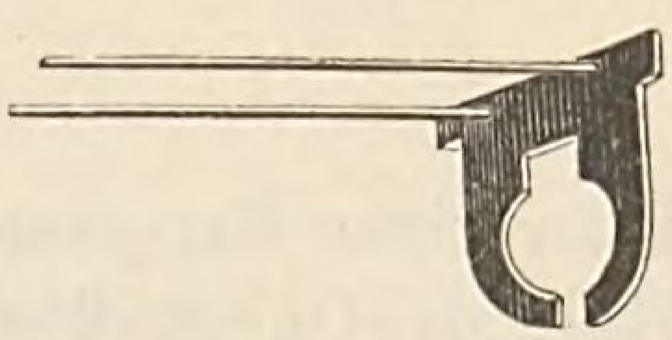
Nach einem zweiten Versuch betrug das spezifische Gewicht des Arsenikgases 10,60.

Wenn die Substanzen schon bei einer Temperatur von 300° eine genaue Bestimmung zuliessen, so habe ich mich zuerst des Metallbades bedient, statt dessen ich später häufig mit vielem Vortheil ein Bad von Chlorzinkauflösung habe anwenden können. Bei einer Temperatur über 110° verdient eine Zinkauflösung als Bad vor allen anderen Flüssigkeiten den Vorzug. Herr Hofrath Soltmann hat mich zuerst auf die Anwen-

dung derselben aufmerksam gemacht. Bei steigender Temperatur, welche man bis zur Verflüchtigung des Chlorzinks, die erst bei der Rothglühhitze stattfindet, erhöhen kann, wird diese Auflösung nie fest; die Temperatur steigt viel langsamer wie im Metallbade, da zur Erhöhung der Temperatur die Verflüchtigung einer bestimmten Menge Wassers nöthig ist; man kann daher die Operation sicherer leiten. Ausserdem hat sie ein viel geringeres spezifisches Gewicht als das der Metalle, so dass man die Apparate bequemer darin befestigen kann.

Für das Metallbad wurde ein Gefäss von Gusseisen von 17 Zoll Länge, 6 Zoll Breite und 6 Zoll Höhe, dessen Form man leicht aus der Figur erkennt, in den Ofen (S. 330) gestellt, an beiden Enden hatte es einen Einschnitt; in diesem Gefäss sind zwei kurze Stangen angebracht, und auf letzteren zwei breite Ringe befestigt, oben ist der Ring offen, und der eine Theil mit einem Charnier befestigt, um das Glasrohr b bequem einlegen zu können; mit dünnem Eisendraht werden die beiden Hälften des Ringes fest zusammengebunden, so dass das Rohr sehr gut befestigt werden kann. Unter das Ende c des Rohrs, welches vor dem Einlegen umgebogen worden ist, wird ein Metallnetz zum Auflegen von Kohlen befestigt. Das Thermometer a wird durch eine Vorrichtung gleichfalls gut befestigt. Das flüssige Metallgemenge, welches aus 8 Theilen Wismuth, 5 Theilen Blei und 3 Theilen Zinn besteht, giesst man ganz allmählich in das erwärmte Gefäss hinein und steigert die Temperatur langsam; um im Bade allenthalben dieselbe Temperatur zu haben, setzt man das flüssige Metall fortdauernd mit einem ausgeschnittenen Eisenblech in Bewegung.*)



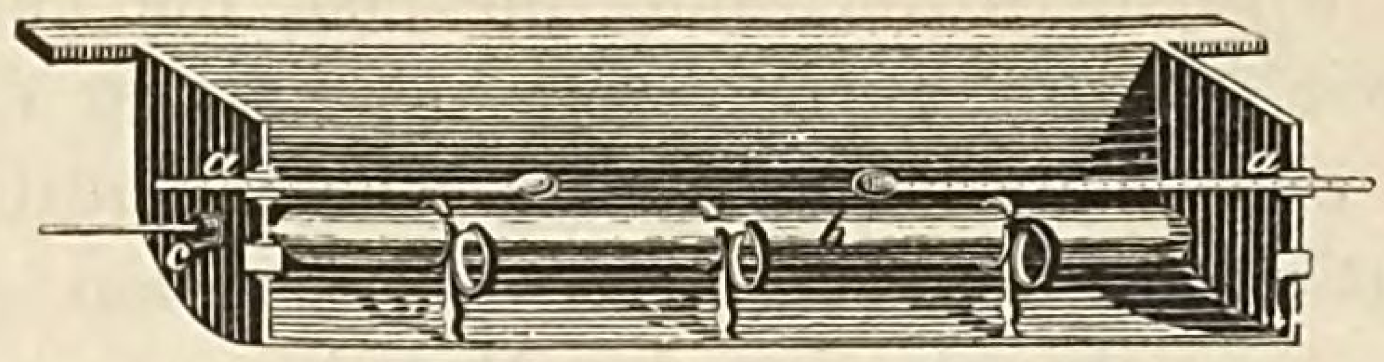


Unten in der hinteren Wand des gusseisernen Gefässes ist ein Loch eingebohrt, um das Metall, wenn man die Operation beschliessen will, abfliessen zu lassen. Das Glasrohr kann man fast ganz mit einem Pinsel von Metall, während es noch flüssig ist, reinigen; man wickelt es nachher in Löschpapier ein, welches man mit starker Salpetersäure tränkt; nachdem die Salpetersäure eine Zeit lang eingewirkt hat, kann man es vollständig mit Wasser reinigen.

Zum Wasserbade und zu einem Bade von Kochsalz oder Chlorzinkauflösung wird ein ähnliches kupfernes Gefäss angewandt. Da man bis 200° Korke anwenden kann, so sind die hinteren und vorderen Wände

*) Das weitere Verfahren bei dem Versuche selbst ist übrigens ganz dasselbe wie bei dem Luftbade.

mit Löchern versehen, um die Thermometer aa durchzustecken; das lange enge Rohr, welches an das weite Rohr b angeschmolzen ist, lässt man gleichfalls durch den Kork c hindurchgehen. Bei der Chlorzinkauflösung muss man, um die Flüssigkeit zu bewegen, ein ausgeschnittenes Kupferblech anwenden. Das weitere Verfahren ist ganz so wie bei dem schon angeführten Versuch.



Bestimmung des spezifischen Gewichts verschiedener gasförmiger Substanzen.

Brom.

Korrigirte Barometerhöhe beim Zuschmelzen	753,80 mm.
Temperatur des kochenden Wassers bei 753,8 mm . .	99¾°.
Das Rohr mit dem Brom wog bei 752,6 mm korr. Bar. und 15½° T.	74,89 g.
Das Rohr mit trockener Luft	73,679 „
Das Rohr mit Wasser von 12°	381,95 „
An Luft war zurückgeblieben	6,9 ccm.

Spezifisches Gewicht 5,54.

Das Bromgas fing erst an sich zu entwickeln, wie die Temperatur des Wassers bis auf 62° gestiegen war.

Schwefel.

Korrigirte Barometerhöhe beim Zuschmelzen	762,80 mm.
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 764,8 mm B. und 18½° T.	195,5 „
Das Gewicht der erhitzten Luft verhält sich folglich zu dem der Luft von 0° wie	1 : 2,870.
Das Rohr mit dem Schwefel wog bei 763,21 mm korr. B. und 8° T.	43,352 g.
Das Rohr mit dem Schwefel und Wasser von 16° gefüllt	185,00 „
Das Rohr mit trockener Luft	43,091 „
An Luft war zurückgeblieben	0,5 ccm.

Spezifisches Gewicht 6,90.

Das Schwefelgas wurde vollständig in dem kleinen Rohre verdichtet, und das Gewicht des Schwefels auch auf diese Weise noch bestimmt; es betrug 0,438½ g.

Phosphor.

Korrigirte Barometerhöhe beim Zuschmelzen	759,94	mm.
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 761,1 mm und 20 ° T.	203,5	„
In das Luftthermometer ging an Quecksilber hinein	1621	g.
In den mit Luft gefüllten Theil desselben	806	„
Die erhitzte Luft verhält sich also zu der Luft von 0 ° wie 1 : 2,935.		
Das Rohr mit dem Phosphor wog bei 759,94 korr. Bar. und 19 ° T.	62,3265	g.
Das Rohr mit trockener Luft gefüllt	62,1995	„
Das Rohr mit Wasser gefüllt	219,65	„
An Luft war zurückgeblieben	0,30	ccm.

Spezifisches Gewicht 4,58.

Nach einem zweiten Versuch betrug das spezifische Gewicht 4,60.

Arsenik.

Erster Versuch.

Korrig. Barometerhöhe beim Zuschmelzen der Glasröhren	754,5	mm.
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 755,8 mm B. und 15 ° T.	339,5	„
In das Luftthermometer ging hinein an Quecksilber	1344	g.
In den mit Luft gefüllten Theil desselben	768,2	„
Das Gewicht der erhitzten Luft verhält sich also zu dem der Luft von 0 ° wie	1 : 3,355.	
Das Rohr mit Arsenik wog bei 754,5 mm korr. B. und 9 ° T.	55,417	g.
Das Rohr mit Wasser von 12 ° und Arsenik	164,7	„
Das Rohr mit trockener Luft	55,1065	„
An Luft war zurückgeblieben	0,4	ccm.

Spezifisches Gewicht des Arsenikdampfs 10,71.

Zweiter Versuch.

Korrigirte Barometerhöhe beim Zuschmelzen	758,8	mm.
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 760,85 mm B. und 18,5 ° T.	289,4	„
In das Luftthermometer ging an Quecksilber hinein	1403,2	g.
In den mit Luft gefüllten Theil	699,2	„
Die erhitzte Luft zur Luft von 0 ° verhält sich also wie	1 : 3,462.	
Das Rohr mit Arsenik wog bei 764,2 mm korr. B. und $16\frac{1}{2}$ ° T.	71,704	g.
Das Rohr mit Wasser von 18 ° und Arsenik	183,75	„
Das Rohr mit trockener Luft	71,392	„
An Luft war zurückgeblieben	0,2	ccm.

Spezifisches Gewicht 10,66.

Quecksilber.

Korrigirter Barometerstand beim Zuschmelzen . . .	761,0 mm.
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 762,4 mm B. und $13\frac{1}{2}$ ° T.	137,15 „
Die erhitzte Luft zur Luft von 0° verhält sich also wie	1 : 2,5634.
Das Rohr mit dem Quecksilber wog bei 761,5 mm korr. B. und $4\frac{1}{2}$ ° T.	52,3195 g.
Das Rohr mit trockener Luft	51,7035 „
Das Rohr mit Wasser gefüllt	320,75 „
An Luft war zurückgeblieben ungefähr	0,1 ccm.

Spezifisches Gewicht 7,03.

Mit diesem Versuch stimmen zwei andere, wovon bei dem einen das Gewicht des Quecksilbers selbst bestimmt wurde, genau überein.

Salpetrichte Salpetersäure.

Korrigirter Barometerstand beim Zuschmelzen	768,8 mm.
Temperatur des kochenden Wassers	$100\frac{1}{4}$ °.
Das Rohr mit der Substanz wog bei 768,0 mm korr. B. und $12\frac{1}{2}$ ° T.	42,5545 g.
Das Rohr mit trockener Luft	42,495 „
Das Rohr mit Wasser	194,1 „
An Luft war zurückgeblieben ungefähr	0,1 ccm.

Spezifisches Gewicht 1,72.

Ein zweiter Versuch gab 1,71 spezifisches Gewicht.

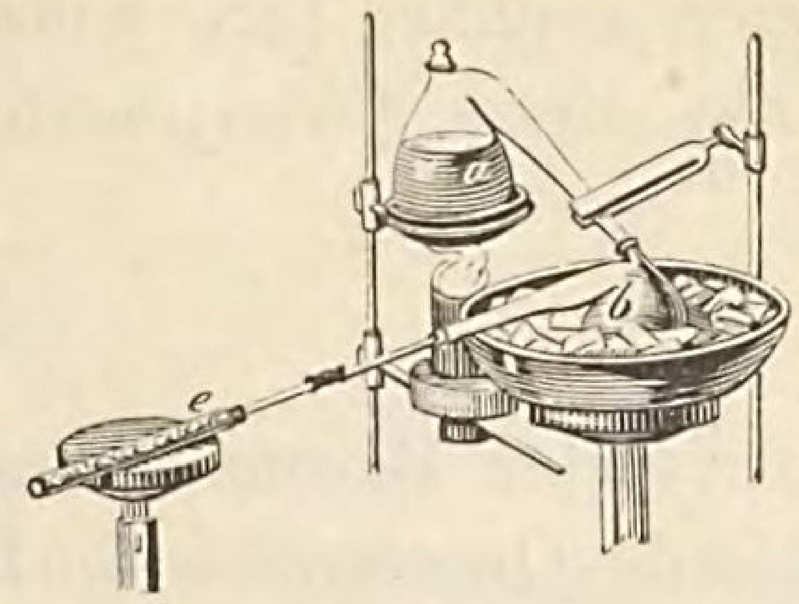
Alle Versuche, das spezifische Gewicht der wässrigen Salpetersäure, sowohl die, welche eine Proportion, als die, welche vier Proportionen enthält, zu erhalten, misslangen; die erstere zerlegt sich, wie bekannt, sehr leicht, aber auch bei der letztern wurde, bei diesem Versuche wenigstens, etwas zerlegt; es waren jedesmal im Rohre rothe Dämpfe enthalten.

Schwefelsäure, wasserfreie.

Korrigirter Barometerstand beim Zuschmelzen . . .	767,00 mm.
Temperatur des kochenden Wassers	$100\frac{1}{4}$ °.
Das Rohr mit der Säure wog bei 767 mm korr. B. und 12 ° T.	40,974 g.
Das Rohr mit trockner Luft	40,743 „
Das Rohr mit Wasser von 12°	182,75 „
An Luft war zurückgeblieben ungefähr	0,1 ccm.

Spezifisches Gewicht 3,0.

Die im Rohr enthaltene Schwefelsäure wurde ausserdem noch mit Chlorbariumauflösung gefällt; sie gab 1,180 schwefelsaure Baryterde, worin 0,409 Schwefelsäure enthalten sind, also genau so viel wie sich aus der Abwägung des Rohrs ergab, welches also zugleich ein Beweis ist, dass die leichtflüchtige Substanz, welche man aus der rauchenden Schwefelsäure erhält, wasserfreie Schwefelsäure ist.



Drei andere Versuche gaben genau dasselbe Resultat, ein spezifisches Gewicht nämlich von 3,01, 3,0 und 3,03.

Die wasserfreie Schwefelsäure wurde durch gelindes Erwärmen aus einer Retorte a in eine andere b überdestillirt, welche in Eis stand und die vorher mit trockener Luft gefüllt war; der Hals dieser Retorte war während der Destillation mit einem Chlorcalciumrohr e verbunden und war so ausgezogen, dass es in das Rohr des Apparats b, welches für diesen Versuch etwas weit genommen wurde, hineinging. Bei der Wiederholung der Versuche wurde die Schwefelsäure, welche als überschüssig bei dem vorhergehenden Versuch ausgetrieben wurde, sogleich in den Apparat geleitet. Die Apparate wurden mit Luft gefüllt, welche über Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet war.

Das spezifische Gewicht der wasserhaltigen Schwefelsäure zu bestimmen gelang nicht, weil jedes Glas von den Dämpfen derselben angegriffen und zersetzt war; da wo die Schwefelsäure durch die enge Röhre entweicht, war das Glas ganz krystallinisch geworden, wie Réaumursches Porzellan.

Fester Chlorphosphor.

Korrigirter Barometerstand beim Zuschmelzen	761,4	mm.
Korrigirter Thermometerstand des Metallbades . . .	222 °.	
Das Rohr mit dem Chlorphosphor wog bei 761,4 mm korr. B. und $15\frac{2}{3}$ ° T.	65,303	g.
Das Rohr mit trockener Luft	64,815	„
Das Rohr mit Wasser von 13 ° gefüllt	293,215	„
An Luft war zurückgeblieben	1,8	ccm.

Spezifisches Gewicht 4,85.

Ein zweiter Versuch stimmte mit diesem sehr nahe überein.

Der Chlorphosphor wurde in das Glasrohr, welches mit trockener Luft gefüllt worden war, auf ähnliche Weise wie die Schwefelsäure überdestillirt. Bei einer Temperatur des Metallbades von 184 ° C. fand erst der Uebergang in Gasform vollständig statt; im Rohr selbst konnte

man das Flüssigwerden nicht bemerken, nachdem aber die zugeschmolzene Spitze erkaltet war, verdichtete sich zuerst eine Flüssigkeit, welche aber gleich nachher fest wurde, so dass also der Kochpunkt und Schmelzpunkt dieses Chlorphosphors einander sehr nahe liegen.

Arsenichte Säure.

Korrigirter Barometerstand beim Zuschmelzen . . .	742,94	mm.
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 743,75 mm B. und 15° T.	235,75	„
Die erhitzte Luft zur Luft von 0° verhält sich also wie	1 : 3092.	
Das Rohr mit der arsenichten Säure wog bei 742 mm korr. B. und 15° T.	41,820	g.
Das Rohr mit trockener Luft	41,2225	„
Das Rohr mit Wasser von 12°	172,15	„
An Luft war zurückgeblieben	1,0	ccm.

Spezifisches Gewicht 13,85.

Ein zweiter Versuch stimmte mit diesem sehr nahe überein.

Arsenikjodür.

Korrigirter Barometerstand beim Zuschmelzen . . .	761,55	mm.
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 761,5 mm B. und 16° T.	168,85	„
In das Luftthermometer ging hinein an Quecksilber . .	1497,3	g.
In den mit Luft gefüllten Theil desselben	748,0	„
Die erhitzte Luft verhielt sich zur Luft von 0° wie .	1 : 2,719.	
Das Rohr mit Arsenikjodür wog bei 761,55 mm korr. B. und 15° T.	62,134	g.
Das Rohr mit trockener Luft	61,439	„
Das Rohr mit Wasser von 19°	169,8	„
An Luft war zurückgeblieben	0,3	ccm.

Spezifisches Gewicht 16,1.

Das Arsenikjodür wurde durch Zusammenschmelzen von Arsenik und Jod dargestellt und durch Destillation gereinigt; es verflüchtigte sich nachher, ohne einen Rückstand von Arsenik zurückzulassen.

Quecksilberchlorür (Calomel).

Korrigirter Barometerstand beim Zuschmelzen . . .	741,96	mm.
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 763,6 mm B. und 14° T.	231,20	„
Die erhitzte Luft zur Luft von 0° verhält sich also wie	1 : 3,054.	

Das Rohr mit Quecksilberchlorür wog bei 741,7 mm korr. B. und 9° T.	36,624	g.
Das Rohr mit trockener Luft	36,369	„
Das Rohr mit Wasser von 12°	151,55	„
An Luft war zurückgeblieben	0,40	ccm.

Spezifisches Gewicht 8,35.

Quecksilberchlorid.

Korrigirter Barometerstand beim Zuschmelzen	759,00	mm.
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 761,00 mm B. und 17° T.	194,6	„
In das Luftthermometer ging an Quecksilber hinein	1446,60	g.
In den mit Luft gefüllten Theil desselben	726,95	„
Die erhitzte Luft verhielt sich also zur Luft von 0° wie	1 : 2,842.	
Das Rohr mit Quecksilberchlorid wog bei 764,2 mm korr. B. und $16\frac{1}{2}$° T.	47,996	g.
Das Rohr mit trockener Luft	47,507	„
Das Rohr mit Wasser von 18°	201,45	„
An Luft war zurückgeblieben	0,5	ccm.

Spezifisches Gewicht 9,8.

Quecksilberbromür.

Korrigirter Barometerstand beim Zuschmelzen	750,00	mm.
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 751,9 mm B. und $18\frac{2}{3}$° T.	152,1	„
Die erhitzte Luft verhält sich also zur Luft von 0° wie	1 : 2,676.	
Das Rohr mit Quecksilberbromür wog bei 750,00 mm korr. B. und 11° T.	71,064	g.
Das Rohr mit trockener Luft	70,6935	„
Das Rohr mit Wasser von 17°	175,30	„
An Luft war zurückgeblieben	0,5	ccm.

Spezifisches Gewicht 10,11.

Quecksilberbromid.

Korrigirter Barometerstand beim Zuschmelzen	757,30	mm.
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 758,7 mm B. und 15° T.	145,60	„
Die erhitzte Luft verhält sich also zur Luft von 0° wie	1 : 2,612.	
Inhalt des Rohrs	103,00	ccm.
Das Quecksilberbromid	0,6605	g.

Spezifisches Gewicht 12,16.

Das Quecksilberbromid hatte sich vollständig in der Spitze des Rohrs verdichtet und wurde durch direkte Abwägung bestimmt.

Quecksilberjodid.

Korrigirter Barometerstand beim Zuschmelzen . . .	760,70 mm.
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 762,2 mm B. und 15° T.	190,40 „
Die erhitzte Luft verhält sich also zur Luft von 0° wie	1 : 2,818.
Das Rohr mit Quecksilberjodid wog bei 760,7 mm korr. B. und $7\frac{2}{3}$° T.	53,084 g.
Das Rohr mit trockener Luft	52,4385 „
Das Rohr mit Wasser von 12°	158,15 „
An Luft war zurückgeblieben	0,50 ccm.

Spezifisches Gewicht 16,2.

Das Quecksilberjodid konnte, da es sich vollständig in der Spitze des Rohrs verdichtet hatte, auch durch direkte Wägung bestimmt werden; es betrug 0,7535 g, wonach das spezifische Gewicht 15,6 beträgt.

Schwefelquecksilber (Zinnober).

Korrigirter Barometerstand beim Zuschmelzen	750,05 mm.
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 752,1 mm korr. B. und $18\frac{1}{2}$° T.	331,50 „
In das Luftthermometer ging an Quecksilber hinein . .	1447,8 g.
In den mit Luft gefüllten Theil desselben	801,7 „
Die erhitzte Luft verhält sich also zur Luft von 0° wie	1 : 3,450.
Das Rohr mit Schwefelquecksilber wog bei 750,05 mm korr. B. und $12\frac{1}{2}$° T.	61,550 g.
Das Rohr mit trockener Luft	61,4395 „
Das Rohr mit Wasser von 12°	179,4 „
An Luft war zurückgeblieben	0,5 ccm.

Spezifisches Gewicht 5,95.

Das Schwefelquecksilber, welches sich vollständig in der Spitze verdichtet hatte, betrug gewogen 0,2395 g., dieses giebt ein spezifisches Gewicht von 5,506; da diese beiden Bestimmungen sehr voneinander abweichend waren und überhaupt das spezifische Gewicht ein ungewöhnliches Verhältniss der Atome gab, so wurde ein zweiter Versuch mit zwei Luftthermometern angestellt. Durch Abwägen des Rohrs wurde ein spezifisches Gewicht von 5,99 gefunden, und durch Abwägen des Schwefelquecksilbers selbst ein spezifisches Gewicht von 5,68. Um die Zersetzung des Glases zu bestimmen, wurde das Wasser, womit das Rohr gefüllt worden, abgedampft; es hinterliess 0,016 feste Bestandtheile, welche aus Kieselsäure, Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali bestanden, so dass also etwas Schwefelquecksilber zersetzt worden war; an Schwefelquecksilber wurde 0,2325 erhalten.

Selenichte Säure.

Korrigirte Barometerhöhe beim Zuschmelzen	759,85	mm.
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 761,55 mm korr. B. und 18½ ° T.	166,27	„
Die erhitzte Luft verhält sich also zur Luft von 0° wie	1 : 2,730.	
Das Rohr mit selenichter Säure wog bei 759,85 mm korr. B. und 18½ ° T.	60,991	g.
Das Rohr mit trockener Luft	60,915	„
Das Rohr mit Wasser von 12°	168,95	„

Spezifisches Gewicht 4,03.

Die selenichte Säure, welche sich vollständig in der Spitze kondensirt hatte, wog 0,2055; danach beträgt das spezifische Gewicht 4,00. Bei diesen Versuchen wurde die zurückgebliebene Luft, um das Selen wiegen zu können, nicht bestimmt; bei der grossen Menge der angewandten selenichten Säure betrug es auf jeden Fall nicht mehr als 0,5 ccm.

Antimonchlorür.

Korrigirte Barometerhöhe beim Zuschmelzen	743,34	mm.
Korrigirte Temperatur des Metallbades	218°.	
Das Rohr mit Antimonchlorür wog bei 743,45 mm B. u. 18°. T.	57,720	g.
Das Rohr mit trockener Luft	56,858	„
Das Rohr mit Wasser von 20°	261,80	„
An Luft war zurückgeblieben	0,7	ccm.

Spezifisches Gewicht 7,8.

Ich habe vergebens versucht, das spezifische Gewicht des Antimonchloridgases zu bestimmen; es zerlegt sich das Antimonchlorid, die Verbindung nämlich des Antimons mit dem Chlor, welche der Antimonsäure entspricht, beim Kochen in Antimonchlorür und Chlor, und mit dem gasförmigen Chlor geht Antimonchlorid über. Ich habe mir ein Antimonchlorid, indem ich das Chlor über Antimon leitete, verschafft, so dass die gebildete Verbindung mit dem überschüssigen Chlorgase in eine Vorlage überging. Die erhaltene Flüssigkeit fängt schon bei 25° an zu kochen, bei 140° ging erst der erste Tropfen Flüssigkeit über, nachdem eine grosse Menge Chlorgas sich entwickelt hatte; die Destillation setzte ich fort, bis die Temperatur in der Retorte über 200° stieg, der Rückstand wurde beim Erkalten fest, und es gab, nachdem er mit Wasser und Ammoniak zerlegt worden war, das entstandene Antimonoxyd mit Weinstein Krystalle von Brechweinstein. Wurde das übergegangene Antimonchlorid wiederum destillirt, so fand eine starke Chlorentwickelung statt, Antimonchlorid ging über, und Antimonchlorür blieb

zurück; das übergegangene Antimonchlorid erhitzte ich darauf in einem Kolben mit langem Halse, so dass, was sich im Halse des Kolbens verdichtete, wieder zurückfloss. Auf diese Weise wurde das Antimonchlorid, nachdem es eine Zeit lang im Kochen erhalten, vollständig in Antimonchlorür und Chlor zerlegt. Das Antimonchlorid bildet sich nicht, wenn Chlorschwefel zugleich gebildet wird, weil das gegenseitige Auflösungsvermögen des Chlorschwefels und Chlorantimons bei einer erhöhten Temperatur die schwache Verwandtschaft des Chlors zum Antimonchlorür aufhebt; es ist dieses der Grund, warum, wie H. Rose beobachtet hat, man kein Antimonchlorid erhält, wenn man über Schwefelantimon Chlor streichen lässt. Obgleich das Antimonchlorid, welches von H. Rose zuerst beobachtet und untersucht worden ist, sich so leicht zersetzt, so scheint mir dieses doch kein Grund zu sein, es als eine Auflösung von Chlor und Antimonchlorür anzusehen, da Verbindungen, welche so leicht zersetzt werden, häufig vorkommen; und unstreitig berechtigen uns die Eigenschaften des Antimonchlorids, auch den von Dumas und H. Rose untersuchten Chlorschwefel, welcher der unterschweflichten Säure entspricht, als eigenthümliche Verbindung von Chlor und Schwefel anzusehen.

Bemerkungen.

Alle Versuche, bei welchen das Gewicht der im Rohre zurückgebliebenen Substanz durch Abwägen des mit der Substanz und des mit Luft angefüllten Rohrs bestimmt wurde, gaben ein zu hohes spezifisches Gewicht. An und für sich muss schon das spezifische Gewicht bei dieser Methode zu hoch ausfallen; wenn auch nur ein sehr langsames Steigern der Temperatur stattfindet, so ist doch nothwendigerweise die Temperatur des Bades um einige Grad höher als die der Substanz im Innern des Rohrs. Durch die Verflüchtigung der Substanz im Rohre wird durch die Wärme, welche dabei gebunden wird, diese Verschiedenheit so bedeutend, dass ich häufig noch eine Entwickelung von Dämpfen bemerkt habe, während die Temperatur des Bades schon 10° über den Kochpunkt der Substanz gestiegen war. Bei festen lockeren Substanzen ist dieses besonders der Fall; ich habe bei der wasserfreien Schwefelsäure noch bei 90° von der festen Substanz im Rohre bemerkt, obgleich von der Zeit an, wo das Bad den Kochpunkt der Schwefelsäure zeigte, bis es 90° erreichte, über eine Viertelstunde verfloss. Wenn man zum Bade eine Flüssigkeit, welche bei einer bestimmten Temperatur kocht, anwendet, so wird dieser Fehler fast aufgehoben, wenn man die Flüssigkeit lange bei dieser Temperatur erhält; beim Metall- oder Luftbade ist er jedoch nicht zu vermeiden, da man auf jeden Fall die Hitze so schnell steigern muss, dass sie in 5 Minuten um 2° zunimmt. Eine andere

Ursache, warum das spezifische Gewicht höher ausfällt, ist in der Ausnahme von dem Gesetz, wonach die Gase durch die Wärme ausgedehnt werden, zu suchen, welche bei den gasförmigen Substanzen nahe bei dem Punkte, bei welchem sie tropfbarflüssig werden, stattfindet. Durch diese Ursachen kann das spezifische Gewicht unter den ungünstigsten Umständen, wenn man die gehörigen Vorsichtsmaassregeln anwendet, bis auf $1\frac{1}{2}$ pCt. unrichtig werden.

Die Hauptursache, wodurch das spezifische Gewicht höher wird, ist die Zersetzung des Glases. Wenn man Schwefel oder Schwefelverbindungen anwendet, so wird jedesmal das Glas zerlegt, Kieselsäure wird ausgeschieden, und Schwefelkalium und schwefelsaures Kali findet man in dem Wasser, welches man in das Rohr hineintreten lässt; bei Chlormetallen, welche bei einer erhöhten Temperatur kochen, wird Chlorkalium gebildet und Kieselsäure ausgeschieden. Unter den Versuchen, welche ich angeführt habe, fand beim Schwefelquecksilber diese Zersetzung am auffallendsten statt. Einige Substanzen habe ich aus diesem Grunde gar nicht untersuchen können, welches insbesondere bei verschiedenen Ammoniaksalzen der Fall war, z. B. beim Salmiak, welcher das Glas stark zersetzte; eine Bestimmung der Produkte der Zersetzung, welche ich bei einigen Versuchen vorgenommen habe, hat bei der geringen Menge mir ein so wenig genügendes Resultat gegeben, dass ich es für überflüssig erachtet habe, sie anzuführen.

Ich habe vergebens viele Versuche angestellt, das spezifische Gewicht des Selengases zu bestimmen; die Temperatur, wobei das Selen kocht, ist etwas unter 700°; bei dieser Temperatur behält das Glas noch seine Form, sobald es aber zugeblasen wurde, so wurde es durch den Druck der Luft zusammengepresst. Ich habe es offen gelassen und Wasserstoffgas hineintreten lassen, habe aber so wenig übereinstimmende Resultate erhalten, dass ich sie bekannt zu machen nicht für geeignet halte. Ich war zuletzt aus Mangel an Material gezwungen, diese Versuche, bis ich mir eine grössere Quantität Selen verschaffen kann, aufzuschieben. Schwefelarsenik erfordert gleichfalls eine zu hohe Temperatur, es kocht über 700°.

Um das spezifische Gewicht von Kalium und Zink zu bestimmen, nahm ich sehr dicke und enge Röhren; es war meine Absicht, sie unter angesäuertem Wasser zu öffnen, um aus dem entwickelten Wasserstoffgas die Quantität, welche darin zurückblieb, zu bestimmen; auch die Bestimmung dieser Versuche wurde durch die hohe Temperatur, wobei beide Metalle kochen, unmöglich gemacht. Durch Kalium und Natrium, welches letztere bei einer niedrigeren Temperatur als Kalium kocht, wird das Glas schon stark zersetzt, so dass mit diesen Metallen keine Versuche angestellt werden konnten.

Man wird zwar, wie ich hoffe, aus der Beschreibung der Methode, welche ich angewandt habe, ersehen, dass ich kein Mittel unbeachtet gelassen habe, um ein genaues Resultat zu erhalten; doch darf man die Bestimmung des spezifischen Gewichts der angeführten Gasarten auf keine Weise mit der Bestimmung der beständigen Gasarten, was die Genauigkeit betrifft, vergleichen, da sowohl die Schwierigkeiten bei der Untersuchung, als der Zweck bei derselben ganz verschieden war. Ja ich bin der Meinung, dass es von grosser Wichtigkeit sein würde, wenn es gelingen sollte, das spezifische Gewicht des Selen-, Kalium- oder Kadmiumgases bis auf 10 pCt. richtig zu bestimmen.

Hierüber äussert sich Berzelius im vorstehend angegebenen Auszug:

Vergleicht man Mitscherlichs Resultate mit der Berechnung, so sieht man, dass sie nicht so nahe wie die von Dumas damit übereinstimmen und dass sie im Allgemeinen etwas höher als die Rechnung ausfallen. Diese Abweichung von der Berechnung bürgt für ihre Zuverlässigkeit. Absolute Genauigkeit bei Versuchen der Art ist eine absolute Unmöglichkeit; selbst starke Approximationen können nicht erwartet werden; es ist daher klar, dass unkorrigirte Angaben der reinen Resultate der Versuche Abweichungen enthalten müssen, die dann ein Grund mehr für die Zuverlässigkeit der Angabe werden müssen.

Der Schweizer Gelehrte De la Rive schreibt hierüber aus Genf am 5. November 1834 an Mitscherlich:

... Ich habe mit grossem Interesse Ihre unlängst in den Annales de Chimie abgedruckte Abhandlung über das Verhältniss des spezifischen Gewichts der Gasarten zu den chemischen Proportionen gelesen. Ich habe die Geduld und den Scharfsinn bewundert, deren Sie zur Vornahme der zahlreichen Versuche, über die Sie berichten, bedurft haben; über die Folgerungen, die Sie daraus ziehen, scheinen Sie sich noch nicht mit voller Bestimmtheit ausgesprochen zu haben. Es muss den Physikern schwer fallen, von dem Gesetze, dass alle Gase im gleichen Volumen und bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl Atome enthalten, abzugehen. Herr Dulong giebt es nicht zu; anderseits kann man bei den gasförmigen Körpern keinen Unterschied zwischen chemischen und physikalischen Atomen machen. Wo ist nun die Wahrheit? Ich glaube, wir müssen uns wohl den Ergebnissen der Chemiker unterwerfen, aber ich hoffte, dass man uns wenigstens die einfachen Gase lassen würde. Ist es nicht der Schwefel, durch den dieses Gesetz bedroht wird? Aber ist es denn auch ganz gewiss, dass der Schwefel ein einfacher Körper ist?

34.

Ueber die Farbenveränderungen
des Quecksilberjodids durch die Wärme.

(Siehe Tafel IX, Fig. 15 bis 18.)

Pogg. Ann. 28, 1833, S. 116—120.

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass mit der Temperatur bei vielen Körpern die Farbe sich verändert; rothes Quecksilberoxyd wird, wenn man es bis zu der Temperatur erhitzt, bei welcher es sich zersetzt, dunkelbraun, und Glassflüsse, welche Eisenoxyd enthalten, sind bei einer erhöhten Temperatur viel dunkler gefärbt als bei einer niedrigen; eine Auflösung von Eisenchlorid, sowie im Allgemeinen Auflösungen von Eisenoxydsalzen sind bei 100° viel dunkler als bei der gewöhnlichen Temperatur. Diese Farbenveränderung findet allmählich so, wie die Temperatur steigt oder fällt, statt und ist von der, welche man beim Quecksilberjodid beobachtet, ganz verschieden. Sublimirt man nämlich Quecksilberjodid, so erhält man schöne gelbe krystallinische Blätter, schmilzt man es, so erhält man eine krystallinische gelbe Masse; wenn die Temperatur der gelben Masse bis zu einem bestimmten Punkt sinkt, so ändert sich die gelbe Farbe plötzlich in eine intensiv rothe um, wie man sie bei diesem Präparat gewöhnlich zu bemerken pflegt. Diese Aenderung findet mit denselben Erscheinungen statt, welche das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte schwefelsaure Zinkoxyd oder die schwefelsaure Magnesia zeigen, wenn sie in kochendem Alkohol erhitzt werden, die Veränderung geht plötzlich und ruckweise vor sich; manchmal kann man einzelne Krystalle unverändert bis zur gewöhnlichen Temperatur erkalten lassen, ohne dass sie sich verändern; stösst man aber an das Papier, worauf sie liegen, oder berührt man sie, so findet diese Veränderung plötzlich statt. Diese plötzliche Farbenveränderung hängt also offenbar von einer anderen Anordnung der Theile ab, und deutlich bemerkt man auch wie Krystalle, welche eine grosse ebene Fläche haben, bei dieser Veränderung sich krümmen und aufblättern. Man kann diese rothen Krystalle durch Erwärmen wieder gelb machen, ohne sie schmelzen oder sublimiren zu brauchen, wenn man nur etwas vorsichtig verfährt, und dabei gleichfalls den plötzlichen Uebergang der rothen Farbe in die gelbe beobachten.

Von den gelben Krystallen habe ich einige durch Sublimiren so gut erhalten können, dass ich ihre Form wenigstens annähernd bestimmen konnte; sie ist ein gerades rhombisches Prisma:

$$P : M = 90^\circ$$
$$M' : M'' = 114^\circ$$

Die rothe Masse erhält man recht schön krystallisirt, wenn man in einer nicht zu konzentrirten Auflösung von Jodkalium Quecksilberjodid beim Kochpunkt derselben auflöst; beim Erkalten scheidet sich das Quecksilberjodid in schönen rothen Krystallen aus. Nimmt man eine konzentrirte Auflösung von Jodkalium, so krystallisirt die Verbindung von Quecksilberjodid und Jodkalium heraus. Die Grundform des rothen Quecksilberjodids ist ein Quadratoktaëder; ausser den Flächen O und P habe ich keine beobachtet. P kommt gewöhnlich sehr gross vor; gewöhnlich kommen viele einzelne Krystalle aneinander gereiht vor; sie sind durch die Flächen P miteinander verbunden, so wie dieses beim Schwefel*) und bei anderen Substanzen der Fall ist.

$$O' : O'' = 39^\circ$$
$$O : P = 109^\circ \tfrac{1}{2}'$$
$$\text{die Kante } a : a = 46^\circ\ 46'$$

Viele Jodverbindungen sind mit den entsprechenden Chlorverbindungen isomorph; eine Vergleichung der Krystallform des Quecksilberchlorids mit der des Quecksilberjodids ist daher in diesem Fall nicht ohne Interesse. Das Quecksilberchlorid erhält man gleichfalls in zwei verschiedenen Formen, die eine, wenn man es bei der gewöhnlichen Temperatur aus einer Auflösung hat herauskrystallisiren lassen, die andere, wenn man es sublimirt. Aus einer Auflösung in Alkohol habe ich das Quecksilberchlorid gewöhnlich durch langsames Verdampfen des Alkohols in gut bestimmbaren Krystallen erhalten. Die Grundform dieser Krystalle ist ein gerades rhombisches Prisma MP mit den sekundären Flächen O und A; andere Flächen habe ich bei einer grossen Anzahl von Krystallen nicht beobachtet.

$$M' : M'' = 71^\circ\ 55'$$
$$A' : A'' = 86^\circ\ 12'$$
$$A' : P = 133^\circ\ 6'$$
$$P : M = 90^\circ$$
$$O : O''' = 57^\circ\ 36'$$
$$O' : P = 118^\circ\ 48'.$$

Die Grundform des sublimirten Quecksilberchlorids ist gleichfalls ein Rektanguläroktaëder MP mit den sekundären Flächen h, $\tfrac{1}{2}$ m, und 2 a; vielleicht kommt auch zuweilen eine Fläche 2 m vor. Andere Flächen habe ich bei der grossen Anzahl von Krystallen, welche ich untersucht habe, nicht beobachtet.

*) Mitscherlichs Lehrbuch, 1. Aufl., Bd. 1, S. 39.

$M' : M'' = 86° \ 8'$
$h' : h'' = 133° \ 4'$
$\frac{1}{2}m' : \frac{1}{2}m'' = 50° \ 6'$
$\frac{1}{2}m' : h' = 115° \ 3'$
$g' : h' = 90°$
$A' : A'' = 142° \ 45'$
$A' : h' = 108°$
$2a' : 2a'' = 111° \ 38\frac{2}{3}'$
$2a' : h' = 124° \ 10\frac{2}{3}'$

Die Fläche 2m neigt sich nach einer annähernden Messung zu h unter 152° 3′, sie sollte sich aus den angeführten Messungen unter 150° 51′ neigen, ich habe sie nur einmal beobachtet.

Die Krystallform des sublimirten Quecksilberchlorids lässt sich von der bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirten ableiten. Die Flächen A und P bei dem letzteren würden den Flächen M und h des sublimirten, und die Kante zwischen O′ und O′′′′ und zwischen O′′ und O′′′ den Flächen 2a entsprechen, wobei jedoch der Unterschied der Winkel schon bedeutend ist. Die Kante zwischen O′ und O′′′′ neigt sich gegen P unter 123° 9′ und 2a zu h unter 124° $10\frac{2}{3}'$. Allein das beständige Vorkommen von vorherrschenden ausgebildeten sekundären Flächen bei der einen Form, welche bei der anderen gar nicht vorkommen, macht es sehr wahrscheinlich, dass man diese beiden Formen des Quecksilberchlorids als voneinander verschieden betrachten müsse. Die Formen des Quecksilberjodids stehen zu denen des Quecksilberchlorids in keinem Zusammenhang.

Ganz verschieden von der Erscheinung, welche bei der Erkaltung des frisch sublimirten gelben Quecksilberjodids stattfindet, ist das plötzliche Zerfallen einiger geschmolzenen Verbindungen; wenn man z. B. saures chromsaures Kali geschmolzen hat und erkalten lässt, so wird es zuerst fest, indem es schöne und grosse Krystalle bildet, sinkt die Temperatur aber mehr, so tritt ein Punkt ein, bei welchem die feste Masse anfängt zu zerfallen und zu zerbröckeln, so dass sie, nachdem dieser Prozess durch die ganze Masse hindurch gegangen ist, zuletzt ein Pulver bildet. Die Farbe dieses Pulvers ist aber ganz dieselbe, welche die fein zerriebene Masse auch zeigt; es gelang mir, einige gut erhaltene Krystalle, welche beim Erkalten der geschmolzenen Masse sich gebildet hatten, zu messen. Sie haben ganz dieselbe Form, wie das saure chromsaure Kali, wenn es bei der gewöhnlichen Temperatur aus einer wässrigen Auflösung krystallisirt.

Das Zerfallen des geschmolzenen chromsauren Kalis rührt unstreitig von einer ungleichen Zusammenziehung der Krystalle nach den verschiedenen Richtungen beim Erkalten her.

35.

Zusammensetzung

der mit den wasserfreien Kalisalzen isomorphen Ammoniaksalze.

Pogg. Ann. 28, 1833, S. 448; B. J. 1834, S. 136.

Bekanntlich glaubte Mitscherlich bei seinen ersten Versuchen über isomorphe Salze gefunden zu haben, dass Ammoniaksalze, welche mit den wasserfreien Kalisalzen derselben Säure isomorph seien, zwei Atome Wasser enthalten. Eine Ausnahme hiervon ist, dass die Haloïdsalze von Kalium und Ammonium beide in wasserfreiem Zustande isomorph sind. Mitscherlich hat mir mitgetheilt, neuere Versuche hätten ihm mit Sicherheit gezeigt, dass die mit den wasserfreien Kalisalzen isomorphen Ammoniaksalze derselben Säure bloss 1 Atom Wasser gegen ein Doppelatom Ammoniak enthalten. Sie können folglich betrachtet werden als wasserfreie Salze mit Ammoniumoxyd ($\dot{N}H^4$) als Basis. Mitscherlich hat dies bestätigt gefunden bei neutralen und sauren, bei einfachen und doppelten Salzen, worin diese Alkalien isomorphe Verbindungen bilden. Poggendorff.

36.

Versuche über das Blut,

angestellt in Verbindung mit E. Mitscherlich,*)
von L. Gmelin und F. Tiedemann.

Tiedem. Zeitschr. 5, 1833, S. 1—18; ausserdem veröffentlicht in Ann. Pharm. 12, 1834, S. 273—283; Pogg. Ann. 31, S. 289; ein kurzer Auszug hierüber B. J. 1836, S. 447—449.

Kein Theil des thierischen Körpers ist für die chemische Physiologie so wichtig wie das Blut. In dieses gehen die assimilirten Stoffe über; durch seine Vermittelung tritt der thierische Körper mit der äusseren Luft in Wechselwirkung, und aus ihm werden alle festen Theile desselben gebildet und alle Sekrete erzeugt. Eine genaue Kenntniss des Blutes muss daher zur Aufklärung der wichtigsten im Körper vor sich gehenden materiellen Veränderungen, wie der Verdauung, Respiration, Nutrition und Secretion am meisten beitragen. Diese Betrachtung bestimmte uns zur Anstellung der hier zu erzählenden Versuche.

*) Während dessen Anwesenheit zu Heidelberg im Winter 1831/32.

Versuche über den Kohlensäuregehalt des Blutes.

Der Widerspruch in den Resultaten ausgezeichneter Beobachter liess es noch immer unentschieden, ob das Blut Kohlensäure enthält oder nicht. Auf der einen Seite fand A. Vogel,*) dass frisches Ochsenblut unter der Glocke der Luftpumpe kohlensaures Gas in hinreichender Menge entwickle, um Kalkwasser, durch welches es geleitet werde, zu trüben. Scudamore**) nahm an, die Gerinnung des Blutes sei mit der Entwickelung von Kohlensäure wesentlich verbunden, und nach seinen Versuchen gaben 6 Unzen Blut, so unter der Glocke der Luftpumpe behandelt, dass das entwickelte kohlensaure Gas durch Barytwasser geleitet wurde, einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt, welcher $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Würfelzoll kohlensauren Gases entsprach. Nach Brande***) soll sogar 1 Unze arterielles oder venöses Blut im luftleeren Raume 2 Würfelzoll kohlensaures Gas ausstossen, was auf 1 Maass Blut etwas über 1 Maass Gas betragen würde.

Andererseits fand schon Darwin,†) dass die frisch unterbundene Halsvene von Thieren, in Wasser von 38° C. unter die Luftpumpe gebracht, keineswegs aufstieg, wie sie dieses bei eintretender Gasentwicklung hätte thun müssen, sondern sich im Gegentheile zusammenzog. Nach J. Davys Versuchen††) entwickelt sich weder beim freiwilligen Gerinnen des Blutes bei gewöhnlichem Luftdrucke, noch bei der Aufhebung des äusseren Drucks mittelst der Luftpumpe, noch auch bei der durch Erhitzen bewirkten Gerinnung seines Serums irgend ein Gas, und das Serum zeigt nach ihnen im Gegentheile das Vermögen, das kohlensaure Gas in grösserer Menge zu verschlucken als reines Wasser, was nicht der Fall sein könnte, wenn es bereits mit Kohlensäure beladen wäre.

Bei diesen auffallenden Widersprüchen schien uns die Anstellung neuer Versuche unter völligem Ausschlusse der Luft nicht unwichtig. Hierbei verfuhren wir folgendermaassen: Es wurde an einem lebenden Hunde die Schenkelarterie und die Schenkelvene blossgelegt, worauf in dieselben kleine, metallene, mit einem Hahn versehene Röhren eingebracht und durch Ligaturen befestigt wurden. Die Röhren standen mit biegsamen, aus Federharz verfertigten Kathetern in Verbindung, die in sie befestigt waren, und durch welche das ausfliessende Blut unter die mit Quecksilber gefüllten Gefässe geleitet werden konnte.

*) Schw. J., Bd. 11, S. 399.
**) Carl Scudamore, Versuche über das Blut. Würzburg 1826, S. 84—90.
***) Philosophical transactions, 1818, S. 181.
†) Philosophical transactions, Vol. 64, S. 3.
††) Edinburgh medical and surgical Journal, Vol. 29, S. 253.

Zum Auffangen des Bluts dienten Glaszylinder, $3\frac{1}{2}$ Zoll hoch und 1 Zoll weit. Sie wurden unter sorgfältiger Entfernung der adhärirenden Luft mit Quecksilber gefüllt und in mit Quecksilber gefüllte Schalen umgestülpt. Wir liessen hierauf durch Oeffnen des Hahns soviel Blut aus der Vene ausfliessen, dass hierdurch alle in der biegsamen Röhre enthaltene Luft ausgetrieben wurde, und brachten nun das freie Ende derselben unter den umgestülpten Cylinder, in welchem sich das Blut ohne Schwierigkeit ansammelte. So wurde derselbe zur Hälfte mit venösem Blute gefüllt. Ebenso verfuhren wir gleich darauf bei der Auffangung des arteriellen Blutes. Beides gelang so gut, dass sich in beiden Cylindern nicht das geringste Luftbläschen wahrnehmen liess. Sogleich darauf wurde das venöse Blut auf einem Teller, der sich abschrauben liess, unter die Glocke der Luftpumpe gebracht, und nach hinreichender Exantlation mit dem Teller und der Glocke entfernt, um möglichst bald auch das arterielle Blut der Wirkung der Luftpumpe aussetzen zu können.*)

Im Anfange des Auspumpens zeigte sich bei beiden Blutarten nicht die geringste Blasenbildung; als jedoch das Barometer der Luftpumpe 27 bis 28 Zoll engl. zeigte, entstanden Blasen, durch welche das Quecksilber, welches im Cylinder ungefähr $1\frac{1}{2}$ Zoll höher stand als in der Schale, ungefähr um einen Zoll herabsank, so dass sein Stand nur noch $\frac{1}{2}$ Zoll höher war, als der des in der Schale befindlichen Quecksilbers. Beim venösen Blute entstanden viele kleine Blasen; beim arteriellen, wahrscheinlich, weil es wegen des seit dem Aderlass verflossenen grösseren Zeitraums schon vollständiger geronnen war, entstand zuerst eine grosse Blase im obersten Theile des Cylinders, wodurch die Blutmasse etwas herabgedrückt wurde, und hierauf bildete sich eine zweite noch grössere zwischen der Blutmasse und dem Quecksilber.

Die bei den beiden Blutarten bei Aufhebung des äusseren Druckes gebildeten Blasen waren entweder bloss ein mit Wasserdampf gefülltes Vacuum, oder sie enthielten zugleich irgend ein aus dem Blute entwickeltes permanentes Gas. Ersteres war insofern leicht möglich, als sich das Blut über einer $1\frac{1}{2}$ Zoll hohen Quecksilbersäule befand, welche sinken musste, sobald die Elasticität der in der exantlirten Glocke übrig bleibenden Luft weniger als $1\frac{1}{2}$ Zoll Quecksilberhöhe betrug; und es wurde sogar durch den Umstand, dass die Blasen erst bei fast völliger Exantlation entstanden, sehr wahrscheinlich. Die Frage liess sich durch allmähliges Hinzulassen der äusseren Luft unter die Glocken bestimmt entscheiden. Waren die Blasen bloss eine torricellische Leere, so

*) Bei diesen Versuchen unterstützte uns mit dankenswerther Zuvorkommenheit unser verehrter Freund und Kollege, Herr Geheimer Hofrath Munke.

mussten sie sogleich völlig verschwinden; enthielten sie aber ein permanentes Gas, so musste dieses anfangs in einem sehr verkleinerten Volum übrig bleiben und durfte erst nach längerer Zeit wieder vom Blut verschluckt werden. Beim Hinzulassen von Luft unter die beiden Glocken zeigte es sich nun, dass noch lange zuvor, ehe dieselben wieder völlig mit Luft gefüllt waren, alle Blasen gänzlich verschwanden, und dass sie also kein permanentes Gas enthalten haben konnten.

Diesem Versuche, nach welchem das Blut bei aufgehobenem Luftdrucke weder kohlensaures noch ein anderes permanentes Gas entwickelt, dürfte ein um so grösseres Zutrauen zu schenken sein, als alle Umstände, welche einen Irrthum hätten herbeiführen können, möglichst vermieden waren. Namentlich war der Luftzutritt zum Blute völlig abgehalten, und der Versuch wurde in weniger als einer Stunde bei einer 5 bis 10° C. betragenden Temperatur beendigt, so dass in keiner Hinsicht eine chemische Aenderung des Blutes eintreten konnte.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dass sowohl das venöse als das arterielle Blut in diesem völlig von der Luft abgeschnittenen Zustande die gewöhnliche Gerinnung zeigte, und dass von Anfang des Versuches an eine grosse Verschiedenheit in der Farbe der beiden Blutarten bemerklich war, und dass also die hellere Farbe des Arterienblutes weder, wie J. Davy*) will, von dem schaumigen Zustand, in welchem es bei der gewöhnlichen Auffangungsweise erhalten wird, welcher aber hier wegfällt, noch von der Art der Gerinnung abgeleitet werden kann, da die Farbeverschiedenheit vor derselben ebenso auffallend war, wie nachher. Auch ist es kaum glaublich, dass diese grosse Verschiedenheit der Färbung von dem Umstande herrührte, dass das arterielle Blut nach dem venösen gesammelt wurde.

Um zugleich die oben erwähnte Angabe J. Davys zu prüfen, nach welcher das kohlensaure Gas vom Blutwasser in grösserer Menge verschluckt wird als von reinem Wasser, liessen wir zu dem arteriellen Blute, welches der Wirkung der Luftpumpe ausgesetzt gewesen war, ohne es aus dem Cylinder herauszunehmen und mit Luft in Berührung zu bringen, und ohne das Coagulum zu entfernen, nach und nach grössere Mengen von kohlensaurem Gas hinzutreten. Die Absorption erfolgte bei einer zwischen 5 und 10° C. wechselnden Temperatur, da kein Schütteln vorgenommen wurde, nur allmählich und hörte erst nach 5 Tagen auf, merklich zuzunehmen. Es hatten nun 100 Maass Blut 120 Maass kohlensaures Gas verschluckt. Nachdem wir das Blut noch 10 Wochen mit dem übrigen kohlensauren Gase bei ungefähr 10° C. zusammengelassen hatten, fanden sich noch 16 Maass kohlensaures Gas

*) Edinb. medical and surgical Journal, Nr. 105, p. 243.

weiter absorbirt, also im Ganzen 136 Maass. Wiewohl diese Maassbestimmungen auf keine grosse Genauigkeit Anspruch machen, so geht doch aus ihnen die Richtigkeit der Davyschen Angabe mit hinreichender Sicherheit hervor. Nach diesem längeren Verweilen mit kohlensaurem Gase erschien der ungefähr die Hälfte des Bluts betragende Kuchen rothschwarz, das Blutwasser war ziemlich klar und durch Blutroth, welches eher aufgelöst als suspendirt schien, dunkelkolombienroth gefärbt.

Die soeben erwähnten Ergebnisse glaubten wir noch durch einen zweiten, mit einigen Abänderungen angestellten Versuch bekräftigen zu müssen; besonders wünschten wir zugleich zu erfahren, ob das Blut, wenn auch keine freie, doch wenigstens gebundene Kohlensäure enthalte.

Wir sammelten das Blut eines Hundes auf dieselbe Weise auf, wie das erste Mal, nur leiteten wir das venöse Blut statt in einen, in zwei mit Quecksilber gefüllte Cylinder, von denen der eine etwas frisch ausgekochten konzentrirten Essig enthielt, und ebenso verfuhren wir mit dem arteriellen Blute.

Das nicht mit Essig vermischte arterielle und venöse Blut verhielt sich beim Auspumpen der Luft genau wie im vorigen Versuche. So lange die Exantlation noch nicht 26 Zoll englisch betrug, so entstand nicht das geringste Bläschen; erst bei ungefähr 26½ Zoll englisch trat die Bildung eines leeren Raumes ein, weil die unter dem (diesmal weniger betragenden) Blute in dem Glascylinder befindliche Quecksilbersäule die Höhe von ungefähr 2½ Zoll besass. Der leere Raum bildete sich theils über, theils unter dem gerinnenden, sowohl venösen als arteriellen Blute, ohne dass sich aus dem Innern der Blutmasse Blasen erhoben, und er verschwand sogleich beim Zulassen von nur wenig Luft in die Glocke.

Aus dem mit Essig gemischten arteriellen Blute, welches sich ebenfalls über einer 2½ Zoll hohen Quecksilbersäule befand, stiegen dagegen schon, als das Auspumpen bis zu 20 Zoll englisch fortgesetzt war, viele kleine Blasen auf, und beim Auspumpen bis zu 25 Zoll betrug der Raum über dem Blute ⅓ von dem des Blutes. Beim Hinzulassen von Luft in die Glocke blieb eine geringe Menge Gas übrig, welches in wenigen Augenblicken fast völlig verschwand. Ebenso verhielt sich das mit Essig gemischte venöse Blut; nur wurde hier die Gasentwickelung schon bei 23½ Zoll Exantlation bemerklich, und bei 25 Zoll kam der mit verdünntem Gase gefüllte Raum bereits dem des Blutes gleich; auch blieben beim Hinzulassen der Luft in die Glocke grössere Blasen übrig, wiewohl die Menge des angewandten venösen Blutes weniger betragen hatte, als die des arteriellen.

Es geht hieraus hervor, dass sowohl im arteriellen als im venösen Blute gebundene Kohlensäure vorhanden ist, welche beim venösen mehr

als beim arteriellen betragen möchte. Demnach ist die schwach alkalische Natur des Blutes nicht sowohl von ätzendem, als vielmehr von kohlensaurem Alkali abzuleiten.

Das nicht mit Essig vermischte arterielle und venöse Blut wurde, wie im ersten Versuche, mit kohlensaurem Gas zusammengestellt. Nach 3 Wochen hatten 100 Maass arterielles Blut 140 und 100 Maass venöses Blut 111 Maass kohlensaures Gas verschluckt. Diese Bestimmungen dürfen aber wegen der Dickflüssigkeit und dunklen Farbe des Blutes und wegen der kleinen Menge des angewandten venösen Blutes nur als ungefähre angesehen werden. Das mit Essig gemischte arterielle sowohl als venöse Blut, über dem Quecksilber 3 Wochen sich selbst überlassen, hatte sich in eine feste schwarzbraune Masse verwandelt, ohne in Kuchen und Serum zerfallen zu sein.

Bald nach Beendigung dieser im vergangenen Winter angestellten Versuche kam uns die verdienstliche Arbeit von Ed. Ch. F. Stromeyer*) zu Gesicht, aus welcher wir mit Vergnügen ersahen, dass er bei einem etwas abweichenden Verfahren ganz zu demselben Resultate gelangt ist, nämlich dass das Blut keine freie aber wohl gebundene Kohlensäure enthält.

Nach diesen gleichmässigen Ergebnissen scheint uns die Frage über den Kohlensäuregehalt des Blutes bestimmt entschieden. Vergleichen wir nun dieses Resultat mit den über das Athmen aufgestellten Theorien, und untersuchen wir, inwieweit sie mit demselben vereinbar sind.

Lavoisier**) nahm an, das Blut schwitze, ohne in unmittelbare Berührung mit der eingeathmeten Luft zu kommen, durch die Membranen der Lunge in die Bronchien eine hauptsächlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Feuchtigkeit aus, welche durch den Sauerstoff der eingeathmeten Luft zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werde.

Da man nach dieser Theorie durchaus nicht veranlasst ist, freie Kohlensäure im Blute anzunehmen, so ist ihr das von uns erhaltene Resultat allerdings sehr günstig. Dennoch ist sie aus anderen Gründen sehr unwahrscheinlich. Denn eine solche Kohlenwasserstoff haltende Feuchtigkeit, die in die Lungenzellen ausgehaucht werden und schon bei 38° verbrennen soll, ist bis jetzt nicht nachgewiesen; auch kann das Eindringen der Gase in feuchte thierische Gewebe, und also die unmittelbare Berührung zwischen Luft und Blut besonders nach den Versuchen von H. Davy nicht wohl bezweifelt werden.

*) Schw. J., Bd. 64, S. 105.

**) Mém. de l'acad. des Sc. p. l'année 1790, p. 601, übers. in Scherers Journal der Chemie, Bd. 10, S. 560.

H. Davy schloss aus seinen Versuchen*), die Luft dringe durch die feuchten Gefässhäute der Lungen und werde vom Serum aufgenommen; der Sauerstoff derselben bilde theils mit Kohlenstoff des Cruors Kohlensäure, theils bleibe er mit dem Cruor verbunden; das Blut stosse endlich alles oder das meiste aufgenommene Stickgas nebst der durch den eingeathmeten Sauerstoff erzeugten Kohlensäure und der bereits im venösen Blute enthaltenen wieder aus. Denn da er fand, dass auch nach dem Einathmen von Wasserstoffgas etwas kohlensaures Gas ausgeathmet werde, wiewohl viel weniger als nach dem Einathmen von Luft, so nahm er an, das nach den Lungen zurückkehrende Venenblut enthalte bereits etwas freie Kohlensäure.

Wäre die Davysche Ansicht richtig, so müsste sich im arteriellen Blute soviel Kohlensäure vorfinden, als dasselbe bei der Temperatur des thierischen Körpers in Berührung mit einem Gasgemenge, wie es die ausgeathmete Luft darbietet, aufzunehmen vermag; diese Menge könnte nicht unbedeutend sein, da das kalte Blut mehr als sein Volum kohlensaures Gas verschluckt, und müsste sich bei den von uns angestellten Versuchen zu erkennen gegeben haben. Doch liess sich hiergegen erwidern, dass von dem in die Lungen gelangenden Blute wegen der Schnelligkeit der Zirkulation immer nur der kleinste Theil Gelegenheit hat, mit der eingeathmeten Luft in Wechselwirkung zu treten; dass also nur dieser sich mit Kohlensäure belade, welche aber dann im Verhältniss zum ganzen Blut so wenig betrage, dass sie sich wegen der Affinität der wässerigen Flüssigkeit zu derselben nicht mehr durch Aufhebung des äusseren Drucks entwickeln lasse. Eine wichtigere Einwendung lässt sich gegen den von Davy angenommenen Gehalt des venösen Blutes an freier Kohlensäure machen; denn auch das venöse Blut entwickelt im leeren Raume keine Kohlensäure, die sie doch nach dieser Theorie schon durch die blosse Berührung des Blutes mit Wasserstoffgas und anderen Gasen aushauchen soll.

Hiernach ist die Davysche Ansicht mit unseren Erfahrungen nicht völlig vereinbar; sie wäre es eher, wenn man die Präexistenz von freier Kohlensäure im venösen Blute hinweggelassen und alle beim Athmen erhaltene Kohlensäure aus der unmittelbaren Verbindung des eingeathmeten Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff des Blutes ableiten wollte. Auch scheint es nicht naturgemäss, anzunehmen, das Blut absorbire zuerst sämmtliches Stickgas der Luft und hauche dann sogleich den grössten Theil wieder aus, wofür sich kein Grund angeben lässt.

Lagrange nahm gleich Davy unmittelbare Berührung zwischen dem Blut und der durch die Gefässhäute dringenden Luft an; aber nach

*) Physiologisch-chemische Untersuchungen über das Athmen. Lemgo 1814, S. 113.

ihm bildet der Sauerstoff der Luft nicht sogleich Kohlensäure, sondern er wird zuerst nur lose von dem Blute gebunden, gelangt mit diesem in die verschiedenen Theile des Körpers, bei deren Verrichtungen er vielleicht erst die innige Verbindung mit dem Kohlenstoff des Blutes zur Kohlensäure eingeht, welche dann, wenn das venöse Blut wieder in die Lungen gelangt, hier ausgestossen und durch eine neue Menge von Sauerstoff ersetzt wird.

So viel auch diese Theorie für sich hat, da sie die gleichmässige Vertheilung der thierischen Wärme und die Nothwendigkeit des arteriellen Blutes zur Unterhaltung der thierischen Verrichtungen am genügendsten erklärt, so unverträglich erscheint sie mit den hier vorgelegten Thatsachen. Denn da nach ihr das venöse Blut viele Kohlensäure enthält, welche es in den Lungen bei gewöhnlichem Luftdrucke bloss wegen der Berührung mit der eingeathmeten Luft ausstösst, so müsste es dieselbe noch leichter bei aufgehobenem Luftdrucke entwickeln. Auch im arteriellen Blute müsste sich nach dieser Theorie noch etwas freie Kohlensäure nachweisen lassen, da eine mit Kohlensäure beladene Flüssigkeit in Berührung mit einer abgeschlossenen Menge von Luft bloss einen Theil der Kohlensäure ausstösst. Selbst die Entwickelung von Sauerstoffgas aus dem der Wirkung der Luftpumpe ausgesetzten arteriellen Blute hätte sich einigermaassen erwarten lassen, wofern der Sauerstoff darin ebenso lose gebunden angenommen würde, wie in jeder anderen der Luft ausgesetzten wässerigen Flüssigkeit. Da sich nun von alledem nichts gezeigt hat, so ist die Richtigkeit der Theorie von Lagrange sehr zu bezweifeln.

Es sei uns daher erlaubt, Bruchstücke von einer Theorie vorzulegen, welche sich mit den bis jetzt bekannten Thatsachen am besten vereinigen lässt. Geht man von der Ansicht aus, dass die meisten oder alle Bestandtheile der thierischen Sekrete nicht erst durch die Sekretionsorgane erzeugt werden, sondern schon gebildet im Blute vorhanden sind, so müssen sie in dieses entweder von der Nahrung her gelangen oder durch Umwandlungen, welche dieselbe im Körper erleidet, erzeugt worden sein. Diese Umwandlungen mögen zum Theil bei der Verdauung selbst und vielleicht noch bei anderen Gelegenheiten vor sich gehen; die wichtigsten finden jedoch höchst wahrscheinlich in den Lungen statt, bei der Berührung des Blutes mit der Luft. Die meisten organischen Flüssigkeiten, der Luft dargeboten, erzeugen unter Sauerstoffabsorption Essig- oder Milchsäure; diese Säurebildung wird durch höhere Temperatur sehr begünstigt, wofür die Essigbereitung und das Sauerwerden der Milch bekannte Belege abgeben. Wir finden im Blute und den meisten thierischen Sekreten Essig- oder Milchsäure, theils frei, theils an Alkali gebunden. Da nun diese Säure gewiss in viel kleinerer Menge

in der Nahrung vorhanden ist, als sie durch Schweiss und Urin beständig ausgeleert wird, so muss sie sich im thierischen Körper selbst erzeugen, und worin eher, als in den Lungen, in welchen die Bedingungen zur Essigbildung, nämlich reichliche Berührung mit der Luft und höhere Temperatur, so vollständig erfüllt sind?

Unsere oben erzählten Versuche hatten uns belehrt, dass das arterielle und venöse Blut zwar keine freie, aber wohl an Alkali gebundene Kohlensäure enthält. Wäre die oben ausgesprochene Vermuthung, dass sich beim Athmen Essigsäure erzeuge, begründet, so müsste das venöse Blut mehr kohlensaures Alkali enthalten, als das arterielle; denn durch die erzeugte Essigsäure müsste ein Theil des kohlensauren Alkalis unter Austreibung der Kohlensäure in essigsaures Alkali verwandelt werden. Der oben erzählte Versuch schien zwar ein dieser Ansicht günstiges Resultat gegeben zu haben; um uns aber bestimmter zu versichern, stellten wir noch folgenden an:

Mittelst des oben beschriebenen Apparats wurden aus einem gesunden Hunde 48 g venöses und 152 g arterielles Blut in zwei geräumige Medizinkolben gelassen. Wir fügten hierzu sogleich frisch gekochten konzentrirten Essig, $\frac{1}{3}$ des Blutes betragend, verbanden jeden Kolben mittelst einer Schenkelröhre mit einer Barytwasser haltenden Flasche, aus welcher eine zweite Schenkelröhre in ein kleines ebenfalls Barytwasser enthaltendes und durch Verschliessen mit Papier vor der Luft verwahrtes Gläschen leitete. Die Kolben wurden erst auf dem Wasserbade erhitzt, dann ganz in demselben, so dass bloss der oberste Theil ihres Halses sich ausserhalb befand. Der Inhalt wurde dick und blähte sich bedeutend auf, und die sich langsam entwickelnden Gasblasen fällten reichlich das Barytwasser. Nach 8stündiger Erhitzung im Wasserbade entwickelte die Masse kaum noch etwas Kohlensäure, daher wir den Versuch beendigten und den kohlensauren Baryt schnell auf einem bedeckten Filter sammelten und wuschen. Der vom venösen Blut erhaltene kohlensaure Baryt betrug nach dem Glühen 0,264 g und der vom arteriellen 0,566 g. Hieraus lässt sich berechnen, dass 10 000 Theile venöses Blut wenigstens 12,3 und 10 000 Theile arterielles Blut wenigstens 8,3 gebundene Kohlensäure enthalten, und dass in dem gegebenen Falle die Menge der Kohlensäure im venösen Blut sich zu der im arteriellen wie 3 : 2 verhält.

Dieser Versuch ist sonach der oben ausgesprochenen Vermuthung sehr günstig, indem durch die beim Athmen erzeugte Essigsäure $\frac{1}{3}$ des im venösen Blut enthalten gewesenen Alkalis zersetzt worden zu sein scheint. Jedoch erst eine grössere Anzahl unter verschiedenen Umständen angestellter Versuche kann sie zur Gewissheit erheben; die verschiedene Menge des angewandten venösen und arteriellen Blutes

könnte, da Kolben von gleichem Gehalte angewandt waren, einigen Einfluss auf das Resultat gehabt haben.

Fassen wir endlich diese Betrachtungen über das Athmen in folgende Sätze zusammen:

1. Die in die Lungenzellen eingeathmete Luft dringt in die feuchten Gefässhäute ein und kommt so mit dem Blute in unmittelbare Berührung.

2. Da das Stickgas der Luft nicht bedeutend vom Blute absorbirt wird, so reicht eine geringe Menge desselben hin, die Feuchtigkeit der Gefässhäute zu imprägniren, und der bei Weitem grössere Theil bleibt in den Zellen zurück; da hingegen das Sauerstoffgas reichlich vom Blute aufgenommen wird, so strömt es aus den Lungenzellen in dem Verhältniss in die Gefässhäute nach, als es diesen durch das Blut entzogen wird, und das in den Lungenzellen bleibende Gasgemenge muss daher reicher an Stickgas und ärmer an Sauerstoffgas werden als die Luft.

3. Der vom Blute aufgenommene Sauerstoff tritt zum Theil direkt an den Kohlenstoff und Wasserstoff desselben und erzeugt Kohlensäure und Wasser, welche ausgehaucht werden; zum Theil vereinigt er sich unmittelbar mit den im Blute enthaltenen organischen Verbindungen. Durch beide Weisen wird das Mischungsverhältniss der im Blute enthaltenen organischen Verbindungen geändert, womit eine Umwandlung derselben in niedrigere verbunden ist. Zu den niedrigeren Verbindungen, die sich hier bilden, gehört vorzüglich Essig- oder Milchsäure, welche einen Theil des im Blute enthaltenen kohlensauren Natrons zersetzt und dessen Kohlensäure in die Lungenzellen austreibt.

4. Das in den Lungen gebildete essigsaure Natron verliert durch verschiedene Sekretionsapparate, besonders durch Nieren und Haut seine Essigsäure, nimmt wieder Kohlensäure auf, die beim Durchgang der Blutmasse durch den Körper durch weitere Zersetzungen seiner organischen Bestandtheile entsteht, und gelangt wieder als kohlensaures Natron in die Lungen.

Nach dieser Theorie ist es leicht erklärlich, warum das venöse Blut beim aufgehobenen Luftdrucke keine Kohlensäure entwickelt, da man in demselben die Existenz freier Kohlensäure nicht anzunehmen genöthigt ist. Dass aber auch das arterielle Blut dieses Verhalten zeigt, scheint schwieriger zu erklären; denn da nach dieser Theorie durch die eingeathmete Luft theils unmittelbar Kohlensäure erzeugt, theils auch die des kohlensauren Alkalis durch die erzeugte Essigsäure freigemacht werden soll, so lässt sich bei dem, was über die Absorption der Gase durch wässerige Flüssigkeiten bekannt ist, nicht denken, dass alle diese Kohlensäure in die Lungenzellen ausgehaucht werde, sondern ein Theil derselben muss vom Blute zurückgehalten werden in einem Ver-

hältnisse, welches durch die Absorbirbarkeit der Kohlensäure vom Blute, durch die gegebene Temperatur und durch das Verhältniss, nach welchem das Gasgemenge in den Lungenzellen zusammengesetzt ist, bestimmt wird. Uebrigens ist, wie wir schon früher bemerkten, wohl zu beachten, dass von dem durch die Lungen strömenden Blute immer nur ein Theil Gelegenheit hat, auf die Luft einzuwirken; also nur dieser Theil wird mit etwas freier Kohlensäure beladen; und wenn er sich dann mit dem unverändert gebliebenen Blute mischt, welches einfach kohlensaures Alkali enthält, so wird die freie Kohlensäure von diesem gebunden, so dass es sich zum Theil in doppeltkohlensaures Alkali verwandelt, aus dem sich dann die Kohlensäure unter der Luftpumpe nicht weiter entwickeln kann.

Die weitere Ausführung dieser Theorie und die Hinwegräumung mancher Schwierigkeiten, welche sich auch bei ihr noch darbieten, bleibt weiteren Forschungen vorbehalten.

Aufsuchung des Harnstoffs im Blute nach der Exstirpation der Nieren.

Der bekannte Versuch von Prevost und Dumas*) ist von so grossem Einfluss auf die Lehre von der Sekretion, dass es uns wichtig schien, denselben der bestätigenden Versuche von Vauquelin und Ségalas**) ungeachtet noch einmal vorzunehmen.

Am 14. Januar 1832, morgens um 11 Uhr, nahmen wir an einem munteren Spitzhunde die Ausschneidung der rechten Niere vor. Nachdem die Haut und die Muskeln in der Lendengegend durch einen Längsschnitt getrennt waren, wurde die Niere aus ihrer Kapsel hervorgezogen. Die blossgelegten Blutgefässe und der Harnleiter wurden unterbunden und dann zwischen der Ligatur und Niere durchschnitten. Bei der Anlegung der Ligatur schrie das Thier stark. Die Wundränder wurden alsdann durch eine Naht vereint.

In den ersten Tagen nach der Operation erhielt das Thier bloss Milch mit Wasser, die es gern soff. Bis zum anderen Tage um 12 Uhr liess der Hund weder Harn, noch gab er Exkremente von sich. Gegen Abend erfolgte eine reichliche Ausleerung von Urin und Koth. Die Wunde eiterte bald, und die Heilung schritt so schnell vor, dass die Vernarbung nach 14 Tagen erfolgte. Das Thier nahm Nahrungsmittel zu sich, entleerte Harn und Exkremente und befand sich so wohl wie vor der Operation.

Am 11. Februar, morgens 11 Uhr, schritten wir zur Wegnahme der linken Niere. Die Wärme des Thieres betrug in der Mundhöhle

*) Journal de Physique, T. 95, S. 212; auch Annales de Chimie et Physique, Vol. 23, S. 90.

**) Magendie, Journal de Physiologie, Tom. 2, S 354.

38 ° C. Die durch einen Längsschnitt blossgelegte und aus der Kapsel hervorgezogene Niere erschien sehr blutreich und war um ein Dritttheil grösser als die früher ausgeschnittene rechte Niere. Dies war unstreitig die Folge ihrer gesteigerten Thätigkeit und des damit verbundenen lebhafteren Ernährungsprozesses. Nachmittags um 2 Uhr lag der Hund niedergeschlagen auf seinem Lager, er hatte die ihm vorgesetzte Milch, mit Wasser vermischt, nicht berührt. Die Bewegungen des Herzens waren beschleunigt, und seine Nase war trocken und warm. Die Wärme betrug in der Mundhöhle $38\frac{1}{2}$°. In der Nacht erbrach er eine Galle haltige Flüssigkeit und gab einmal ein grüngelbes breiiges Exkrement von sich. Das ihm vorgesetzte Getränk hatte er zum Theil zu sich genommen.

Am 12. Februar war das Thier sehr traurig und erbrach mehrmals eine wässerige, mit schmutzig grauem Schleim vermischte Flüssigkeit. Einmal befanden sich darin zwei Glieder eines Bandwurms. Auch entleerte er einmal grüngelbe, dünnflüssige Exkremente. Die Nase zeigte sich warm und feucht. Zuweilen soff er etwas Milch mit Wasser.

Das Erbrechen und Würgen dauerte bis zum 13. morgens fort. Das Thier war sehr niedergeschlagen, matt, betäubt und wurde öfters von heftigem Schauder ergriffen. Die Wärme des Körpers sank, die Bewegungen des Herzens wurden langsamer und schwächer, das Athmen ward ungleich, und so verschied das Thier gegen 9 Uhr morgens.

Bei der Leichenöffnung zeigte sich das Bauchfell entzündet und es enthielt eine eiterartige Flüssigkeit. Die Gefässe des Magens und Darmkanals waren mit Blut stark gefüllt. Die Schleimhaut des Magens erschien entzündet. Im Magen fand sich eine schleimige, durch Galle gefärbte Flüssigkeit. Die Leber war sehr blutreich, der Masse nach vergrössert, zugleich sehr mürb und brüchig. Die Gallenblase war strotzend mit einer dunkelgrünen Galle gefüllt. Im Darmkanal zeigte sich eine dünne, mit Schleim und Galle vermischte Flüssigkeit. Die rechte Herzhälfte, besonders der Vorhof und die Hohladern, enthielten schwarzrothes geronnenes Blut. Die Lungen und die Milz boten nichts Abweichendes dar. In den Hirnkammern befand sich mehr Flüssigkeit als gewöhnlich. Das Blut und die verschiedenen Flüssigkeiten wurden aufgefangen, um zu untersuchen, ob sich Harnstoff in ihnen zeige.

Wir unterwarfen der Untersuchung auf Gehalt an Harnstoff: 1. die ausgebrochene Flüssigkeit; 2. das nach dem Tode aus den grösseren Gefässen gesammelte Blut, welches gegen 2 Unzen betrug; 3. die Galle; 4. den Inhalt des Dünndarms; 5. den vom operirten Thiere ausgeleerten Koth.

Alle diese Materien wurden auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und mit heissem Wasser ausgezogen. Das Filtrat wurde durch

Bleiessig gefällt und wiederum filtrirt. Die so erhaltenen Flüssigkeiten befreiten wir theils durch kohlensaures Ammoniak, theils durch Hydrothionsäure vom Bleigehalt.

Die Fällung durch kohlensaures Ammoniak wandten wir bei der ausgebrochenen Flüssigkeit, dem Blute und der Galle an. Die hierauf filtrirte und zur Trockne abgedampfte Flüssigkeit wurde mit absolutem Weingeist ausgezogen, der Rückstand, welchen die weingeistige Lösung beim Abdampfen liess, wurde in wenig Wasser gelöst und zu dieser durch Filtriren von einigen Flocken befreiten wässrigen Lösung wurde in einer kleinen mit Eis umgebenen Glasröhre konzentrirte Salpetersäure sehr langsam in einzelnen Tropfen gefügt, so dass keine merkliche Erhitzung eintreten konnte.

Die Flüssigkeiten vom Inhalte des Dünndarms und vom Kothe wurden durch Hydrothionsäure vom Blei befreit, dann nach dem Filtriren und Abdampfen auf dieselbe Weise mit absolutem Weingeist, Wasser und Salpetersäure behandelt.

Hierbei erhielten wir folgende Ergebnisse: Die vom Blut erhaltene Flüssigkeit gab mit einigen Tropfen Salpetersäure einen starken gelbweissen krystallischen Niederschlag, welcher nach 24 Stunden dem Volum nach die Hälfte des Gemisches betrug. Er wurde zur genaueren Prüfung auf einem kleinen Filter gesammelt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, ausgepresst und getrocknet. Ein Theil desselben, in einem Platinlöffel erhitzt, liess eine kohlige Spur, die bald ohne merklichen Rückstand verschwand; ein anderer Theil, mit wässerigem Kali gelinde erwärmt, zeigte durchaus keine Entwickelung von Ammoniak. Der dritte grössere Theil des Niederschlags wurde mit Wasser und kohlensaurem Baryt erhitzt, worauf das Gemisch mit einer überwiegenden Menge von absolutem Weingeist zersetzt und filtrirt wurde. Das Filtrat, welches sich nicht mit Schwefelsäure trübte, gab beim freiwilligen Verdunsten sehr lange farblose Nadeln von Harnstoff, dessen Menge wohl nur ein paar Milligramm betrug, und der sich als solcher durch seine Löslichkeit in Wasser und Weingeist, durch seine Verflüchtigung in der Hitze und durch seine Fällbarkeit mittelst Salpetersäure, Kleesäure und Weinsäure zu erkennen gab.

Die vom Ausgebrochenen erhaltene Flüssigkeit gab mit Salpetersäure zwar einen im Aeusseren dem salpetersauren Harnstoff ähnlichen Niederschlag, jedoch in zu geringer Menge, als dass seine Natur mit Sicherheit hätte bestimmt werden können.

Bei der Flüssigkeit von der Galle zeigte sich nur eine Spur eines bräunlichen flockigen Niederschlages, der durchaus nicht dem salpetersauren Harnstoff glich; und die vom Inhalte des Dünndarms und

vom Kothe erhaltenen Flüssigkeiten, welche braun gefärbt waren, lieferten mit Salpetersäure gar keinen Niederschlag.

Diesen Versuchen zufolge ist die Gegenwart des Harnstoffes im untersuchten Blut bestimmt erwiesen und im Ausgebrochenen wahrscheinlich, wogegen sich derselbe weder in der Galle noch im Inhalte des Dünndarms und im Kothe nachweisen liess. Dass wir viel weniger Harnstoff aus dem Blute erhielten als Prévost und Dumas, ist theils daraus erklärlich, dass sich bei der Kleinheit des Hundes nach dessen Tod nur eine geringe Menge Blut aus seinen grösseren Gefässen sammeln liess, theils daraus, dass der Hund schon am zweiten Tage nach der Operation starb*). Aber eben dieser Umstand, dass sich schon nach einer so kurzen Unterbrechung der Harnsekretion im Blute Harnstoff nachweisen liess, scheint uns für die Theorie nicht ohne Wichtigkeit.

Vergebliche Versuche, im gesunden Blute Harnstoff und Milchzucker zu entdecken.

Der durch Vorheriges bestätigte Versuch von Prévost und Dumas ist der Hypothese, dass die Sekretionsapparate nicht sowohl neue organische Verbindungen aus den Bestandtheilen des Blutes erzeugen, als vielmehr die bereits vorhandenen in verschiedenen Verhältnissen ausleeren, in hohem Maasse günstig. Immer aber kann man jenen Versuch auch nach der früher vorgezogenen Hypothese erklären, wenn man die unwahrscheinliche Annahme zulässt, dass nach der Entfernung der Nieren die übrigen Sekretionsorgane für sie vicariiren und gleich ihnen aus dem Blute Harnstoff erzeugen, von welchem ein Theil wieder durch Resorption in die Blutmasse gelange. Erst dann, wenn es gelingt, den Harnstoff und die meisten übrigen Stoffe, die man für Produkte der Sekretion zu halten pflegt, gebildet im gesunden Blute nachzuweisen, lässt sich die oben erwähnte Hypothese als sicher erwiesen ansehen; doch muss andererseits zugegeben werden, dass das Nichtauffinden einiger dieser Stoffe noch keineswegs ihre Unrichtigkeit beweist, da vielleicht manche, wohin nach den Versuchen von Vauquelin und Ségalas auch

*) Vauquelin und Ségalas fanden keinen Harnstoff im Blute eines Hundes, der 48 Stunden nach der Exstirpation der Nieren starb, aber wohl bei einem anderen, der diese Operation 60 Stunden überlebte; sie leiten diese verschiedenen Erfolge davon ab, dass sie im ersten Versuche die Flüssigkeiten in der Wärme abdampften, in letzterem im luftleeren Raum mit Schwefelsäure. Da jedoch der Harnstoff beim warmen Abdampfen seiner wässerigen Lösungen nicht so leicht zersetzt wird, wie man oft annimmt, daher er auch uns nicht entging, wiewohl wir uns immer des Wasserbades zum Abdampfen bedient hatten, so ist es wahrscheinlicher, dass bei jenem Hunde, der in 48 Stunden starb, sich der Harnstoff im Blute noch nicht in hinreichender Menge angehäuft hatte, um erkannt werden zu können.

der Harnstoff gehören mag, aus dem Blute, welches in den Sekretionsapparat gelangt, so schnell und vollständig ausgeschieden werden, dass es um so weniger möglich wird, den in der grossen Blutmasse gebliebenen geringen Rückhalt derselben zu entdecken, als die Scheidung der organischen Materien voneinander nicht so scharf möglich ist, wie die der unorganischen. Da jedoch schon viele Stoffe in dem Blute gefunden worden sind, die man zum Theil als Produkt der Sekretion zu betrachten pflegte, z. B. verschiedene Salze, Osmazom, speichelstoffartige Materie, Kässtoff, Gallenfett, Talg, Oel und Oelsäure,*) so durfte man hoffen, dass sich auch andere wichtige in den Sekreten vorkommende Stoffe im Blute würden auffinden lassen. In dieser Hoffnung stellten wir folgende die Nachweisung der Harnstoffs und des Milchzuckers im gesunden Blute bezweckende Versuche an.

Zuerst suchten wir vorläufig auszumitteln, ob sich durch die von uns ausgedachte Verfahrungsweise kleine Mengen dieser Stoffe, die zuvor dem Blute beigefügt worden waren, mit Bestimmtheit wieder würden auffinden lassen. Zu diesem Ende dampften wir ein Gemisch aus 50 g Kuhblut und 0,2 g Harnstoff zur Trockne ab und behandelten den Rückstand nach der unter voriger Rubrik angeführten Weise mit Bleiessig und Hydrothionsäure. Die zuletzt erhaltene wässerige Lösung, welche farblos war, gab mit Salpetersäure einen beträchtlichen krystallinischen und mit Kleesäure einen gleich starken feinkörnigen Niederschlag, welcher als salpetersaurer und kleesaurer Harnstoff nicht wohl verkannt werden konnte. Selbst als wir ein nach denselben Verhältnissen aus Blut und Harnstoff gebildetes Gemisch bloss zur Trockene abdampften, den zerriebenen Rückstand mit kochendem Wasser auszogen, das Filtrat nach dem Abdampfen zur Trockene in Weingeist aufnahmen, das weingeistige Filtrat zur Trockene brachten, den Rückstand wieder in wenig Wasser lösten und filtrirten, erhielten wir mit Salpetersäure sowohl als mit Kleesäure gleich starke, charakteristische Niederschläge.

Andererseits dampften wir ein Gemisch aus 50 g Kuhblut und 0,5 g Milchzucker zur Trockne ab, erschöpften die zerriebene Masse mit heissem Wasser, fällten die etwas trübe Flüssigkeit durch Bleiessig, entfernten aus dem Filtrate das Blei durch Hydrothionsäure, dampften das Filtrat zur Trockne ab und befreiten den Rückstand durch absoluten Weingeist von allen darin löslichen Theilen; hier blieb eine beträchtliche Menge von Milchzucker in Gestalt eines weissen körnigen Pulvers zurück. Jedoch bemerkten wir, dass, wenn man die zur Trockne abgedampfte Masse der Luft so lange ausgesetzt hatte, dass sie wegen ihres Gehaltes an essigsaurem Salze feucht geworden war, dann mit

*) L. Gmelins, Handbuch der theor. Chemie, Bd. 2, S. 1073 u. 1386.

Weingeist von 36° R. eine vollständige Lösung ohne alle Abscheidung von Milchzucker erhalten wurde, zum Beweise, dass der Milchzucker vermittelst der übrigen im Rückstande enthaltenen Materien im wasserhaltenden Weingeiste gelöst wird.

Nachdem wir uns somit überzeugt hatten, dass sich im Blute $\frac{2}{500}$ Harnstoff und $\frac{1}{100}$ Milchzucker schon bei kleinen Mengen des Gemisches mit grösster Sicherheit auffinden lassen, hofften wir bei Anwendung von grösseren Mengen von Blut diese Stoffe darin zu finden, auch wenn sie in kleinerem Verhältnisse vorhanden wären, und schritten zu folgendem Versuch.

Wir dampften 10 Pfund ganz frisches Blut von einer milchenden Kuh auf mehreren Wasserbädern so lange ab, bis unter häufigem Umrühren ein völlig trockenes grobes Pulver erhalten wurde, zogen dasselbe einige Mal mit warmem Wasser aus, dampften die durch Leinen kolirte Flüssigkeit zur Trockne ab, nahmen den Rückstand wieder in Wasser auf, fällten die von etwas unauflöslich gewordener Materie abgegossene Flüssigkeit durch Bleiessig, fällten das davon erhaltene Filtrat durch kohlensaures Ammoniak, dampften das Filtrat zur Trockne ab, zogen den Rückstand mit absolutem Weingeist aus, dampften die weingeistige Lösung wieder ab und zogen den erhaltenen Rückstand wiederum mit absolutem Weingeist aus.

Die weingeistige Lösung liess beim Abdampfen bloss eine Verbindung einer fettigen Säure mit Natron; in der Auflösung des Rückstandes in wenig Wasser erzeugten daher Salpetersäure und Kleesäure keine Niederschläge von Harnstoff, sondern sie schieden bloss diese fettige Säure (Oelsäure?) ab.

Die von den obigen zwei Ausziehungen mit Weingeist ungelöst gebliebenen Rückstände, welche den Milchzucker hätten enthalten müssen, hielten vorzüglich Kochsalz und essigsaures Natron. Ihre vereinigte Lösung in Wasser wurde nur in einem solchen Verhältnisse mit Weingeist versetzt, dass dadurch der etwa vorhandene Milchzucker nicht gefällt werden konnte. Darauf fügten wir verdünnte Schwefelsäure hinzu und dampften die vom gefällten schwefelsauren Natron abgegossene Flüssigkeit langsam ab; da der Rückstand noch Natronsalz hielt, so musste diese Behandlung mit Wasser, Weingeist und Schwefelsäure nochmals wiederholt werden, und so noch einmal; hierauf wurde die überschüssig zugefügte Schwefelsäure durch Barytwasser, und dessen Ueberschuss durch kohlensaures Ammoniak entfernt und das Filtrat zur Trockne abgedampft. Hier blieb nur sehr wenig nicht krystallisirende, thierische, in Weingeist und Wasser lösliche, mit Salpetersäure keine Milchzuckersäure liefernde Materie.

Demnach enthält entweder das Kuhblut weder Harnstoff noch Milchzucker, oder wenigstens nur in so kleiner Menge, dass diese Stoffe bei dem angewandten Verfahren von der grossen Masse der übrigen Stoffe eingehüllt blieben.

37.

Ueber die Zusammensetzung der Milchsäure.

Von E. Mitscherlich und J. Liebig.

Ann. Pharm. 7, 1833, S. 47—48.

Die interessante Untersuchung der Milchsäure von den Herren J. Gay-Lussac und Pelouze veranlasst uns, die Resultate einer Analyse dieser Säure, so wie sie in dem getrockneten Zinksalze enthalten ist, mitzutheilen. Ohne uns mit einer Untersuchung dieser Säure zu beschäftigen, hatten wir diese Verbindung zur Verbrennung mit Kupferoxyd gewählt, lediglich in der Absicht, um den Gang eines Apparates zur organischen Analyse zu prüfen.

2,671 g krystallisirtes milchsaures Zinkoxyd verloren bei 100—130° 0,491 Wasser = 18,3 pCt.
1,480 „ „ „ 0,2705 = 17,27 „
0,812 „ wasserfreies Zinksalz hinterliessen 0,270 Oxyd = 33,26 „

I. 0,680 g wasserfreies Zinksalz lieferten 0,258 Wasser und 0,730 Kohlensäure.
0,502 „ krystallisirtes „ hinterliessen 0,137 Oxyd = 27,29 pCt.

II. 0,800 g krystallisirtes Salz gaben 0,395 Wasser und 0,7065 Kohlensäure.

Berechnet man diese beiden Analysen, indem man in der ersteren das Zinkoxyd, in der anderen ausserdem das in dem krystallisirten Salze enthaltene Wasser von dem durch die Verbrennung erhaltenen abzieht, so hat man in 100 Theilen

I.	II.	
44,481	44,877	Kohlenstoff,
6,168	6,125	Wasserstoff,
49,351	48,998	Sauerstoff.

Aus der Zusammensetzung des trockenen Zinksalzes ergiebt sich für das Atomgewicht der Säure die Zahl 1009,33. Sie ist der Rechnung nach zusammengesetzt aus:

			In 100 Theilen
6 Atomen	Kohlenstoff	458,622	44,89
10 „	Wasserstoff	62,397	6,11
5 „	Sauerstoff	500,000	49,00
		1021,019	

Das krystallisirte milchsaure Zinkoxyd enthält demnach 3 Atome Krystallwasser. Diese Versuche stimmen aufs Vollkommenste mit den Resultaten überein, welche J. Gay-Lussac und Pelouze durch die Analyse der an Basen gebundenen Milchsäure erhalten haben; sie zeigen, dass die Milchsäure in ihrer Zusammensetzung von der Essigsäure wesentlich verschieden ist und nur darin Aehnlichkeit mit derselben besitzt, dass man sie ebenfalls als eine Verbindung von Kohlenstoff mit Wasser betrachten kann, was ihre gleichzeitige Entstehung mit Essigsäure und aus ähnlichen Stoffen hinlänglich erklärt.

38.

Ueber das Benzin (Benzol)

und die Verbindungen desselben.

Abhandl. d. Königl. Akad. d. Wissensch., Berlin 1834, S. 497—526; ausserdem veröffentlicht in Pogg. Ann. 29, 1833, S. 231; 31, 1834, S. 283 u. 625; 32, 1834, S. 225 u. 227; 35, 1835, S. 370; theilweise veröffentlicht in Ann. Pharm. 9, 1834, S. 29; 12, 1834, S. 305 u. 314; 16, 1835, S. 172; Ann. Chim. 55, 1833, S. 41 u. 57; 56, 1834, S. 85, 92 u. 318; J. Pharm. 20, 1834, S. 586; ein kurzer Auszug B. J. 1835, S. 227 u. S. 345—348, 1836, S. 245—247 u. 274, 1837, S. 327—329.

Die Untersuchungen der organischen Verbindungen geben in manchen Fällen ein ebenso einfaches Verhältniss der Zusammensetzung, wie die der anorganischen, in anderen ein so zusammengesetztes, dass man an ihrer Richtigkeit zweifeln könnte, wenn die grosse Genauigkeit, womit man diese Untersuchungen anzustellen im Stande ist, und wodurch verschiedene Naturforscher dieselben Resultate erhalten haben, irgend ein Misstrauen gestatten würde. Für die Entwickelung der Gesetze, nach welchen die Verbindungen, welche ein solches komplizirtes Verhältniss gegeben haben, zusammengesetzt sind, ist es unbestreitbar nützlich, dass man verschiedene Ansichten über die Art, wie man sich sie zusammengesetzt vorstellen kann, entwickele, selbst wenn diese

Ansichten sich später als unrichtig erweisen sollten, wenn nur diese Ansichten denjenigen, welcher sie aufstellte, oder andere zu Thatsachen führen; und ich glaube, dass von diesem Gesichtspunkt aus die Aufstellung der Ansichten, welche ich über die Art, wie man sich einen grossen Theil von organischen Verbindungen zusammengesetzt vorstellen könne, anführen werde, durch die Resultate, welche mir die Untersuchung des Benzins und der Verbindungen desselben gegeben haben, gerechtfertigt werde.

Diese Verbindungen nämlich führen, wie viele andere, zu der Ansicht, dass es ausser den gewöhnlichen zwei besondere Klassen von Atomen organischer Verbindungen giebt, wovon die eine Klasse Substanzen enthält, deren Bestandtheile inniger miteinander verbunden sind, als es bei den gewöhnlichen Verbindungen derselben mit anderen Körpern der Fall ist; die andere Klasse aber Substanzen enthält, welche durch Verbindung von zwei zusammengesetzten Körpern, oder von einem einfachen und einem zusammengesetzten Körper, entstanden sind, aus welcher Verbindung sich ein Theil ausgeschieden hat.

Die erste Klasse von Atomen kommt sowohl bei den anorganischen als organischen Verbindungen vor; sie enthält die chemischen Verbindungen, welche bei derselben Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften zeigen. Als Ursache der verschiedenen Eigenschaften giebt man mit Recht an, dass sich dieselben Substanzen zu innigeren und weniger innigen Verbindungen vereinigen. Auch kann man bei dem Uebergang der einen Verbindung in die andere bei mehreren Substanzen Entwickelung von Wärme und sogar von Licht beobachten.*) Da die Phosphorsäure und die Kieselsäure sich mit Basen zu innigeren und loseren Verbindungen willkürlich vereinigen lassen, wenn man diese nämlich durch Glühen oder auf nassem Wege darstellt, so ist es natürlich, bei den organischen Verbindungen, da wir dabei schon mehrere isomerische Verbindungen kennen, wie die Weinsäure und Traubensäure, zwei und vielleicht noch mehrere Stufen von Innigkeit der Verbindungen anzunehmen; und so scheint es mir nicht unwahrscheinlich zu sein, dass wir bei einigen organischen Substanzen nur die innigeren Verbindungen kennen Zu solchen innigen Verbindungen möchte ich die Wasserstoffsäuren mit dem Aetherin, z. B. den Salzäther, den Traubenzucker, als Verbindung von Alkohol, Kohlensäure und Wasser, u. s. w. rechnen. Verbindungen der Kohlensäure, des Wassers oder anderer Säuren mit dem Aetherin, die

*) Den ersten Versuch dieser Art habe ich 1820 in einer Vorlesung, welche Berzelius vor dem Kronprinzen von Schweden damals hielt, mit dem Gadolinit gesehen und ganz so erklären hören, wie von ihm die Lehre von der Isomerie später auseinandergesetzt worden; ich selbst habe seit dieser Zeit in meinen Vorlesungen in jedem Semester diese Lehre mit den dazu gehörenden Versuchen vorgetragen.

den gewöhnlichen Verbindungen dieser Säuren entsprechen, und die wir als die loseren anzusehen haben, kennen wir nicht. Zu diesen innigeren Verbindungen gehören noch die Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Naphthalin, dem Aether und viele andere mehr.

Zu der zweiten Klasse gehört wahrscheinlich eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen; für einen Theil dieser Verbindungen kann man die Art, wie sie zusammengesetzt sind, mit Sicherheit bestimmen, für den grössten Theil derselben kann dieses nur durch besondere Untersuchungen, welche mit grossen Schwierigkeiten verknüpft sind, geschehen. Das Benzin bietet in seinen Verbindungen die besten Beispiele dafür. 4 Atome Benzin nämlich, welche, da jedes Atom Benzin aus 3 Atomen Kohlenstoff und 3 Atomen Wasserstoff besteht, 12 Atome Kohlenstoff und 12 Atome Wasserstoff enthalten, verbinden sich so mit Sauerstoffverbindungen, dass 2 Atome Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff aus der Verbindung heraustreten, so dass also das zusammengesetzte Atom 1 Atom Wasser weniger enthält als die Substanzen, durch die es gebildet worden ist. Die Annahme dieser Klasse von Atomen leitet man ungezwungen aus der atomistischen Theorie ab, indem da, wo die Atome der beiden miteinander verbundenen Substanzen einander am nächsten liegen, eine solche Verbindung und das Ausscheiden von Wasser stattfinden kann; die Thatsache selbst giebt eine etwas klarere Ansicht, als man sich bisher von dem Nebeneinanderliegen der Atome machen konnte; weitere Untersuchungen werden wohl zeigen, wie weit sie sich erweitern lässt. Die Zerlegung der Verbindungen dieser Klasse in die Substanzen, woraus sie entstanden, gelingt nur sehr selten, indem gewöhnlich diese Verbindungen sehr innig sind, und sie eher durch die hohe Temperatur, welche man bei der Zersetzung anwendet, und durch die Einwirkung ihrer Bestandtheile aufeinander, als durch Verwandtschaften der angewandten Zersetzungsmittel zerlegt werden; so zerfällt das Nitrobenzid, wie ich gleich anführen werde, mit Kali erhitzt, nicht in Benzin und Salpetersäure. Die benzinschwefelsauren Salze zerfallen, mit Ueberschuss von Basis erhitzt, nicht vollständig in Schwefelsäure und Benzin, es werden ausser Benzin und Schwefelsäure noch andere Zersetzungsprodukte gebildet, so dass bei den Benzinverbindungen nur die Benzoësäure (die Benzinkohlensäure), welche auch nur mit einigen Basen, nämlich mit Silberoxyd und Kupferoxyd verbunden, zu dieser Klasse gehört, Kohlensäure und Benzin giebt. Es ist daher natürlich, dass man bei einer grossen Anzahl von organischen Säuren, welche eine ähnliche Zusammensetzung haben, den Kohlenwasserstoff nicht stets ausscheiden kann, obgleich die Analyse derselben, wie z. B. die der beim Verseifungsprozess gebildeten und von Chevreul untersuchten Säuren, deutlich zeigt, dass sie aus einem Kohlenwasserstoff mit Kohlensäure

verbunden bestehen, und dass auch bei ihren Verbindungen mit Basen 1 Atom Wasser ebenso wie bei dem benzoësauren Silberoxyd ausgeschieden wird. Die Untersuchung der Benzinverbindungen hat mich abgehalten, diese Zerlegungen weiter zu verfolgen. Es gelang mir früher, zur Zeit wie ich das Benzin darstellte, durch Destillation von Margarinsäure mit überschüssigem Kali neben den gasförmigen Destillationsprodukten eine Flüssigkeit zu erhalten, welche leichter als absoluter Alkohol war, welche ich aber noch nicht so rein erhalten habe, dass ihr Kochpunkt konstant war; die Leichtigkeit, womit sie von Schwefelsäure und anderen Substanzen zersetzt wird, bewog mich, die Untersuchung derselben aufzuschieben, und die des Benzins, welches sich nicht so leicht zersetzt, zuerst vorzunehmen. Ich habe diese Substanz einstweilen Saponin genannt. Es ist mir gleichfalls sehr wahrscheinlich, dass ein grosser Theil der verbreitetsten vegetabilischen Säuren, z. B. Citronsäure, aus Verbindungen von Kohlenwasserstoff mit Kohlensäure oder einer anderen Oxydationsstufe der Kohle bestehe. Da aber das sehr zusammengesetzte Atom der Benzoëschwefelsäure, welche aus 1 Atom Benzoësäure und 2 Atomen Schwefelsäure besteht, und die durch die grosse Reihe von krystallisirbaren Salzen, welche sie bildet, zu den ausgezeichneteren Säuren gehört, zu dieser Klasse von Atomen gehört, und auch nach der Art, wie diese Säure zusammengesetzt ist, viele organische Säuren zusammengesetzt sein können, so würde es unrecht sein, durch blosse Rechnung auf irgend eine Weise die komplizirte Zusammensetzung organischer Säuren zu erklären oder auch nur darauf hinzudeuten, da solche Rechnungen nur ungewisse Resultate geben können.

Welche indifferente organische Verbindungen, besonders ob nicht die verschiedenen Kampherarten, die Stereoptene, die sauerstoffhaltigen flüchtigen Oele dem Nitrobenzid und Sulfobenzid analog zusammengesetzt sind, ist noch schwer zu bestimmen, doch gehört, wie mir es scheint, ein grosser Theil dahin.

Zu dieser Klasse von Atomen gehören unstreitig der Harnstoff, als eine Verbindung von Kohlensäure und Ammoniak, woraus ein Atom Wasser sich ausgeschieden hat, und die übrigen Amide, und ausser diesen werden wir eine grosse Anzahl von Verbindungen auffinden, aus welchen, statt dass 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff als Wasser verbunden sich bei anderen ausscheiden, 2 Atome Wasserstoff sich mit 2 Atomen Chlor, Brom, Jod, Cyan, Schwefel, Selen und Tellur verbunden ausscheiden. Beispiele dieser Verbindung sind das von Laurent untersuchte Chlornaphthalid, welches man erhält, wenn man Chlornaphthalin destillirt, das Chlor-, Brom- und Jodätherid und das Chlorbenzid, welches ich gleich nachher anführen werde. Ich halte es

für wahrscheinlich, dass die von Wöhler und Liebig untersuchten Chlor-, Jod-, Brom-, Schwefel- und Cyanbenzoylverbindungen aus Benzin mit Chlorkohlenoxyd u. s. w. bestehen; und zwar würden diese Verbindungen ganz den übrigen Benzinverbindungen analog sein, indem nämlich im Chlorbenzoyl z. B. 4 Maass Benzingas sich mit 4 Maass Chlorkohlenoxydgas vereinigen, und 2 Maass Wasserstoff mit 2 Maass Chlor verbunden sich ausscheiden.

Das Benzin (Benzol).

Mengt man Benzoësäure mit einer starken Base, wovon man mehr nimmt, als hinreichend ist, um die doppelte Menge Benzoësäure zu sättigen, mengt man z. B. 1 Theil Benzoësäure mit 3 Theilen gelöschter Kalkerde, und unterwirft das Gemenge der Destillation, so geht zuerst Wasser und zuletzt eine dünnflüssige ölartige Flüssigkeit über, welche auf dem Wasser schwimmt. Wenn man das Gemenge sehr langsam erwärmt, so ist der Rückstand in der Retorte vollkommen farblos und lässt beim Auflösen in Säure, wobei sich Kohlensäure entwickelt, keine Spur eines Rückstandes zurück; die Auflösung in der Säure ist farblos, und es wird keine Gasart bei der Destillation entwickelt. Die Benzoësäure zerlegt sich also in Kohlensäure und in die ölartige Flüssigkeit. Die ölartige Flüssigkeit kann man vom Wasser vollständig trennen, wenn man sie mit der Pipette abnimmt, dann mit etwas Kali schüttelt und destillirt. Lässt man Kalium lange mit dieser Flüssigkeit in Berührung, oder destillirt man sie damit, so bleibt die Oberfläche des Kaliums metallisch glänzend, so dass sie also keinen Sauerstoff enthält. Aus drei Theilen Benzoësäure erhält man etwas mehr als einen Theil von dieser gereinigten Flüssigkeit.

Die Untersuchung der Eigenschaften und der Zusammensetzung dieser Flüssigkeit zeigte, dass sie identisch mit dem von Faraday entdeckten Bicarburet of Hydrogen ist, welche er aus der Flüssigkeit ausschied, welche sich beim Komprimiren des aus Oel bereiteten Gases bildet. Um die Namen der verschiedenen Verbindungen, welche dieser Körper eingeht, bequem bilden zu können, habe ich ihn Benzin genannt.

Das Benzin ist klar, farblos, von einem eigenthümlichen Geruch, von 0,88 spezifischem Gewicht bei 13°, es kocht bei 84°, in Eis gestellt wird es fest und bildet eine krystallinische Masse, welche bei 7° flüssig wird, es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, in Wasser nur sehr wenig, doch in solcher Menge, dass das Wasser stark danach riecht.

In Schwefelsäure, wozu man sehr wenig Wasser zugesetzt hat, löst es sich nicht auf und wird nicht davon verändert, man kann es damit destilliren; ebenso verhalten sich Chlorwasserstoffsäure und andere wasserhaltige Säuren.

Das beste Erkennungsmittel für das Benzin ist das Verhalten desselben gegen rauchende Salpetersäure; wenn man es damit erhitzt, so wird ein eigenthümlicher Körper gebildet, welcher in heisser Salpetersäure löslich ist, durch Wasser daraus gefällt wird, und sich durch einen eigenthümlichen Geruch auszeichnet. Die Eigenschaften dieses Körpers, sowie die der Verbindungen, welche entstehen, wenn wasserfreie Schwefelsäure auf Benzin einwirkt, werde ich sogleich weitläufig erwähnen.

Leitet man durch erhitztes Benzin Chlor, so verbindet es sich damit; am bequemsten erhält man diese Verbindungen, wenn man Chlor in eine grosse Flasche, deren Boden man mit Benzin übergiesst, leitet, während die Sonne darauf scheint; es entsteht eine feste krystallinische Substanz. Dasselbe findet mit dem Brom statt; Jod löst sich jedoch nur darin auf und bleibt, wenn das Benzin verdampft, krystallinisch zurück.

Die Untersuchung des Benzins gab folgende Resultate:

An Benzin wurde angewandt		0,3055 g.	
An Kohlensäure wurde erhalten	1,0225 g =	0,28297	Kohlenstoff.
An Wasser wurde erhalten	0,214 „ =	0,0257	Wasserstoff.

100 Theile Benzin bestehen nach der Analyse folglich aus:

92,62 Kohlenstoff,
7,76 Wasserstoff,
100,38.

Die Analyse giebt einen unbedeutenden Ueberschuss; Sauerstoff ist im Benzin also nicht enthalten. Besteht das Benzin aus gleichen Massen Kohlenstoffgas und Wasserstoffgas, so enthält es in 100 Theilen:

92,46 Kohlenstoff,
7,54 Wasserstoff.

Die Untersuchung selbst stimmt mit diesem Resultat, welches ausserdem durch andere Thatsachen, besonders durch die Bildung des Benzins, bestätigt wird, so genau überein, dass diese Zusammensetzung als die richtige angenommen werden muss.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts des Benzins gab folgendes Resultat:

Das Rohr wurde zugeschmolzen bei 752,6 mm korr. B.		
Das Rohr mit dem Benzin wog bei 752,6 mm korr. B. und $15\frac{1}{2}$° T.	74,1083	g.
Das Rohr mit Wasser von 15° gefüllt	381,95	„
Das Rohr mit trockener Luft	73,679	„
An Luft war zurückgeblieben	0,1	ccm.
Temperatur des kochenden Wassers	$99\frac{3}{4}$°.	

Nach diesem Versuch beträgt das spezifische Gewicht des Benzingases 2,77.

Aus der Analyse und dem spezifischen Gewicht folgt, dass

$$1\,\text{M Benzingas } 2{,}7378 = \frac{3\text{ M Kohlenstoffgas} = 3 \cdot 0{,}8438 = 2{,}5314}{3\text{ M Wasserstoffgas} = 3 \cdot 0{,}0688 = 0{,}2064.}$$

Das Sulfobenzid (Diphenylsulfon).

Setzt man zu Nordhäuser Vitriolöl so lange in kleinen Mengen Benzin hinzu, bis beim Umschütteln nichts mehr davon aufgelöst wird, so sondert sich, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit etwas Benzin, welches im Ueberschuss zugesetzt war, eine krystallinische Substanz in so geringer Menge aus, dass sie kaum 1 bis 2 pCt. vom angewandten Benzin beträgt. Setzt man dagegen Benzin zu wasserfreier Schwefelsäure hinzu, so erhält man, ohne dass im Mindesten eine Zersetzung des Benzins erfolgt, sich folglich keine Spur von schweflichter Säure zeigt, eine zähe Flüssigkeit, welche in wenig Wasser sich vollkommen auflöst, aus der aber, wenn sie mit viel Wasser versetzt wird, sich die krystallinische Substanz in grösserer Menge aussondert, so dass man vom angewandten Benzin an 5 bis 6 pCt. von dieser Substanz erhält.

Die krystallinische Substanz, welche nur sehr wenig im Wasser löslich ist, kann man durch Auswaschen mit Wasser von der anhängenden Säure vollständig reinigen; um sie ganz rein zu erhalten, löst man sie in Aether auf, filtrirt die Auflösung und lässt sie krystallisiren; die Krystalle werden dann destillirt.

Man kann diese Verbindung, welche in Aether und Alkohol löslich ist, durch Verdampfen dieser Auflösungen in bestimmbaren Krystallen erhalten. Sie schmilzt bei 100° zu einer durchsichtigen farblosen Flüssigkeit und kocht bei einer Temperatur, welche zwischen dem Kochpunkt des Quecksilbers und Schwefels liegt; sie ist farblos und geruchlos. In Alkalien ist sie unlöslich, in Säuren löst sie sich auf und wird durch Wasser daraus gefällt; mit Schwefelsäure erhitzt, verbindet sie sich damit zu einer eigenthümlichen Säure, welche sich mit der Baryterde zu einem löslichen Salze verbindet; von den übrigen Säuren wird sie nicht verändert. Mit Salpeter oder mit chlorsaurem Kali gemengt und erhitzt, lässt sie sich ohne Zersetzen abdestilliren; in stark erhitzten schmelzenden Salpeter, oder in chlorsaures Kali, welches so stark erhitzt worden ist, dass es sich zersetzt, geschüttet, zerlegt sie sich mit Detonation. Chlor oder Brom wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf, erhitzt man aber die Substanz, bis sie anfängt zu kochen, so wird sie durch Chlor und auch durch Brom zerlegt, indem sich Chlorbenzin,

worauf ich später zurückkommen werde, bildet. Nach vielen vergeblichen Versuchen, bei denen ich diese Substanz über Kupferoxyd, über Gemenge von chlorsaurem Kali mit Chlorkalium oder kohlensaurem Kali leitete, gelang es mir vermittelst dieser Zersetzung, den Schwefel- und Sauerstoffgehalt derselben genau zu bestimmen. Den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bestimmte ich durch Verbrennen mit Kupferoxyd.

0,335 g der Substanz gaben 0,801 g Kohlensäure, worin 0,2217 g Kohle und 0,1375 g Wasser, worin 0,01525 g Wasserstoff enthalten sind.

0,295 g durch Chlor zersetzt, gaben, indem die Produkte in Ammoniak geleitet wurden und mit Ammoniak abgespült worden, 0,304 g schwefelsauren Baryt, worin 0,1045 g Schwefelsäure enthalten sind.

100 Theile der Substanz gaben also:

66,18	Kohlenstoff,
4,552	Wasserstoff,
35,42	Schwefelsäure,
106,152.	

Der Ueberschuss bei der Analyse und das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff zeigt hinreichend, dass die Verbindung auf folgende Weise zusammengesetzt ist, nämlich aus:

66,42	Kohlenstoff	=	12 C,
4,52	Wasserstoff	=	10 H,
14,57	Schwefel	=	S,
14,49	Sauerstoff	=	2 O.

Diese Verbindung hat sich also gebildet, indem Schwefelsäure sich mit dem Benzin vereinigte, und indem aus der Verbindung 2 Maass Wasserstoffgas und 1 Maass Sauerstoffgas als Wasser sich ausschieden.

Das Nitrobenzid (Nitrobenzol).

Reine ziemlich konzentrirte Salpetersäure wirkt so wenig auf das Benzin ein, dass man es damit destilliren kann, ohne dass es verändert wird. Mit rauchender Salpetersäure dagegen erwärmt, findet eine Einwirkung unter Wärmeentwickelung statt, weswegen man auch das Benzin nur in kleiner Menge zu der erwärmten Salpetersäure hinzusetzen darf; die entstandene Verbindung löst sich in der warmen Salpetersäure vollständig auf, scheidet sich aber beim Erkalten zum Theil wieder daraus ab, indem sie, da sie leichter als die Salpetersäure ist, sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Verdünnt man die Säure mit Wasser, so sinkt die Verbindung zu Boden, da sie schwerer als Wasser ist. Durch Auswaschen mit Wasser und durch Destilliren kann man sie leicht vollkommen rein erhalten. Sie bildet eine etwas gelblich gefärbte

Flüssigkeit von intensiv süssem Geschmack und einem eigenthümlichen Geruch, welcher zwischen dem des Bittermandelöls und des Zimmtöls liegt; bei 15° beträgt ihr spezifisches Gewicht 1,209, sie kocht bei 213° und destillirt unverändert über. Bei 3° wird sie fest, indem krystallinische Nadeln die flüssige Masse durchziehen; durch Salpetersäure, selbst wenn man diese damit destillirt, wird sie nicht zersetzt. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, destillirt sie, wenn die Temperatur hoch genug ist, unverändert über, mit konzentrirter Schwefelsäure erhitzt, wird sie, unter Entwickelung von schweflichter Säure und unter starker Färbung der Flüssigkeit, zerlegt. Chlor und Brom, durch die Flüssigkeit geleitet, wirken nicht darauf; wird jedoch Chlor mit dem Dampfe der Substanz durch ein heisses Rohr geleitet, so findet eine Zersetzung statt, indem sich Chlorwasserstoffsäure bildet. Mit Kalium erwärmt, detonirt sie so heftig, dass die Gefässe zersprengt werden; eine wässerige Kaliauflösung wirkt wenig darauf ein; Kali in Alkohol aufgelöst, zersetzt sie bei der gewöhnlichen Temperatur nicht, damit gekocht, färbt sich die Auflösung intensiv roth. (Destillirt man die rothe Auflösung, so erhält man eine rothe Substanz, welche bei der gewöhnlichen Temperatur fest ist; ich werde sogleich darauf zurückkommen.) Ammoniak wirkt nicht darauf.

Sie ist in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss; in konzentrirten Säuren, z. B. Salpetersäure und Schwefelsäure, ist sie leicht löslich, bei erhöhter Temperatur mehr als bei niedriger.

0,273 g der Verbindung, mit Kupferoxyd verbrannt, gab 0,574 g Kohlensäure, worin 0,1593 g Kohle, und 0,1015 g Wasser, worin 0,01126 g Wasserstoff enthalten sind; danach ist in 100 Theilen der Verbindung 58,36 Kohlenstoff und 4,125 Wasserstoff enthalten.

0,4875 g mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 1,037 g Kohlensäure, worin 0,287 g Kohlenstoff, und 0,1775 g Wasser, worin 0,0197 g Wasserstoff enthalten ist; danach ist in 100 Theilen der Verbindung 58,70 Kohlenstoff und 4,04 Wasserstoff enthalten.

0,317 g der Verbindung gaben 28 ccm Stickstoff bei 760 mm korr. Barometerstand und 15° Temperatur, danach enthält die Verbindung 10,6 pCt. Stickstoff. Bei einem zweiten Versuch gaben 0,2505 der Verbindung 25 ccm Stickstoffgas von $20\frac{1}{2}$° und 762,6 mm korr. Barometerstand; danach enthält die Verbindung 11,8 pCt. Stickstoff. Die Substanz wurde bei diesem Versuch mit Kupferoxyd nach der gewöhnlichen Weise verbrannt, nachdem vor dem Zerspringen der Kugel, welche die Verbindung enthielt, die Luft aus dem Verbrennungsrohr durch Kohlensäure, welche durch Glühen von kohlensaurem Bleioxyd entwickelt wurde, ausgetrieben war; nach dem Verbrennen wurde alles Stickstoffgas, welches noch in dem Rohr zurückgeblieben war, wiederum durch Glühen

einer anderen Menge von kohlensaurem Bleioxyd ausgetrieben. Diese Methode, welche von Dumas angegeben worden ist, scheint mir für diese Bestimmungen ein sehr genaues Resultat zu geben.

Nach dem Mittel dieser Versuche besteht daher die Verbindung, da das Fehlende Sauerstoff ist, in 100 Theilen aus:

58,53	Kohlenstoff,
4,08	Wasserstoff,
11,20	Stickstoff,
25,99	Sauerstoff.

Diese Zusammensetzung kommt folgender Zusammensetzung so nahe, dass man keine andere für richtiger ansehen darf, nach der nämlich die Verbindung besteht aus:

58,92	Kohlenstoff	= 12	Maass	Kohlenstoffgas,
4,008	Wasserstoff	= 10	„	Wasserstoffgas,
11,37	Stickstoff	= 2	„	Stickstoffgas,
25,69	Sauerstoff	= 4	„	Sauerstoffgas.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts der Substanz im gasförmigen Zustand gab folgendes Resultat:

Korrigirter Barometerstand beim Zuschmelzen . .	755,3 mm.
Korrigirter Thermometerstand des Metallbades . .	251 °.
Das Rohr mit dem Gase gefüllt, wog	47,258 g.
Das Rohr mit trockner Luft von 10 ° und 755,3 mm	46,880.
Das Rohr mit Wasser von 15 ° gefüllt, wog . . .	272,0 g.
An Luft von 15 ° war zurückgeblieben	1,3 ccm.

Das spezifische Gewicht des Nitrobenzidgases ist also = 4,40.

Zwei andere Versuche, bei welchen ein grosser Ueberschuss der Substanz genommen und die zurückgebliebene Luft nicht bestimmt wurde, gaben 4,35 und 4,38. Da das spezifische Gewicht stets etwas höher ausfällt, weil die Temperatur im Rohr etwas niedriger ist, als die des Metallbades, so ist

	3	Maass	Kohlenstoffgas	= 2,5314
1 Maass Nitrobenzidgas =	$2\frac{1}{2}$	„	Wasserstoffgas	= 0,1720
	$\frac{1}{2}$	„	Stickstoffgas	= 0,488
	1	„	Sauerstoffgas	= 1,1026
				4,2940.

Da nun 1 Maass Salpetersäure sehr wahrscheinlich aus $\frac{1}{2}$ Maass Stickstoffgas und $1\frac{1}{4}$ Maass Sauerstoffgas besteht, so hat sich also 1 Maass Salpetersäuregas mit einem Maass Benzin zu einem Maass Nitrobenzidgas verbunden, indem $\frac{1}{2}$ Maass Wasserstoffgas und $\frac{1}{4}$ Maass Sauerstoffgas aus der Verbindung sich ausgeschieden haben.

Das Stickstoffbenzid (Azobenzol).

Wenn Nitrobenzid (= 12C 10H 2N 4O) mit Kalkerde destillirt wird, so wird nur ein höchst unbedeutender Theil davon zersetzt; eine wässerige Kaliauflösung wirkt gleichfalls nur wenig darauf ein. Löst man das Kali in Alkohol auf und setzt eine Auflösung von Nitrobenzid in Alkohol hinzu, so findet beim Erwärmen derselben eine rasche Einwirkung statt. Es bildet sich ein Kalisalz, welches jedoch nicht Salpeter ist, und eine Verbindung, auf welche ein Ueberschuss von Kali weiter nicht einwirkt; unterwirft man die rothe Auflösung der Destillation, so geht zuletzt eine rothe Substanz über, welche beim Erkalten in grossen Krystallen anschiesst; legt man sie auf Löschpapier, um die Flüssigkeit, welche mit übergegangen, aufsaugen zu lassen, und löst sie dann in Aether auf, so erhält man sie beim Verdampfen des Aethers in grossen, gut ausgebildeten rothen Krystallen.

Diese Substanz ist leicht löslich in Aether und Alkohol; beim Verdampfen des Alkohols oder Aethers bleibt sie in grossen Krystallen zurück; kochendes Wasser löst nur sehr wenig davon auf, nur so viel, dass es etwas gefärbt erscheint; beim Erkalten wird die Auflösung trübe. Sie ist in Ammoniak, in einer konzentrirten Kaliauflösung und in konzentrirter Chlorwasserstoffsäure sehr wenig löslich; in konzentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure löst sie sich dagegen auf und wird beim Verdünnen der Auflösung mit Wasser daraus gefällt. Wird die Auflösung in Schwefelsäure erhitzt, so findet eine Zersetzung statt, Kohle setzt sich ab und schweflichte Säure entwickelt sich. Mit Kali, wie konzentrirt auch die Auflösung sein mag, lässt sie sich ohne Zersetzung destilliren, ebenso mit Kalkerde.

Bei 65° schmilzt sie, bei 193° kocht sie und lässt sich, ohne dass sie zersetzt wird, überdestilliren. Die geringe Menge, welche ich von dieser Substanz besass, hat mich abgehalten, das spezifische Gewicht derselben im gasförmigen Zustande zu bestimmen. Die Dämpfe durch ein glühendes Rohr geleitet, zersetzen sich, ohne sich zu entzünden oder zu verpuffen, wie dieses bei den Verbindungen, welche man durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Benzin und das Naphthalin erhält, der Fall ist, und welche Stickstoff und Sauerstoff enthalten.

Vom Naphthalin unterscheidet sich diese Substanz durch ihr Verhalten gegen Brom; sie kann mit Brom, welches sogleich heftig auf Naphthalin wirkt, bis zur Destillation des Broms erwärmt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden.

0,402 g der Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 1,1565 g Kohlensäure, worin 0,320 g Kohlenstoff, und 0,198 g Wasser, worin

0,02497 g Wasserstoff enthalten ist; danach enthalten 100 Theile 79,5 pCt. Kohlenstoff und 5,46 Wasserstoff.

0,4055 g gaben 1,155 g Kohlensäure, worin 0,3196 g Kohlenstoff, und 0,199 g Wasser, worin 0,02207 g Wasserstoff enthalten ist; danach enthalten 100 Theile 78,82 Kohlenstoff und 5,44 Wasserstoff.

0,5025 g gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, indem durch Glühen von kohlensaurem Bleioxyd zuerst die atmosphärische Luft und am Ende der Operation das Stickstoffgas ausgetrieben wurde, $58\frac{1}{2}$ ccm Stickstoffgas von $19\frac{1}{2}$° bei 772,00 mm korr. Barometerstande, also 56,3 ccm von 0° und bei 760 mm B. oder 0,0715 g Stickstoff; danach sind in 100 Theilen 14,23 Stickstoff enthalten.

0,25275 g gaben 33 ccm Stickstoffgas von 19° bei 770,5 mm korr. B., also 31,2 Stickstoffgas von 0° bei 760 mm B. oder 0,0396 g an Stickstoff; danach sind in 100 Theilen 15,67 Theile Stickstoff.

Nimmt man aus diesen Zahlen das Mittel, so giebt die Untersuchung für 100 Theile der Substanz:

79,16	Kohlenstoff,
5,45	Wasserstoff,
14,95	Stickstoff,
99,56.	

Die nach einem einfachen Verhältniss berechnete Zusammensetzung, welche der gefundenen so nahe kommt, dass sie als die richtige anzusehen ist, ist folgende:

Kohlenstoff =	79,30 =	12 C,
Wasserstoff =	5,30 =	10 H,
Stickstoff =	15,40 =	2 N.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Körpers mit dem Nitrobenzid, so hat sich 4 Maass Benzingas = 12C 12H mit 2 Maass Stickstoffoxydul 2N 1O verbunden, und aus der Verbindung ist 1O + 2H als Wasser ausgeschieden; es ist also Nitrobenzid, dem der Sauerstoff entzogen worden ist.

Das Carbobenzid (Benzophenon).

Unterwirft man neutrale krystallisirte benzoësaure Kalkerde der Destillation, so bleibt kohlensaure Kalkerde zurück, und eine ölartige Flüssigkeit geht über. Destillirt man dieses Oel, so geht zuerst Benzin über, dann Wasser und darauf, wenn man die Temperatur bis über 250° steigert, ein dickflüssiges Oel. Lässt man dieses eine Zeit lang bei —20° stehen, so sondert es sich in zwei Schichten: die obere betrachtet Herr Peligot als eine eigenthümliche Verbindung, welche

er Benzone genannt hat; Peligots Untersuchung stimmt sehr nahe mit der von ihm als richtig angenommenen Zusammensetzung überein, danach besteht sie aus:

86,5 Kohlenstoff = 13 C,
5,4 Wasserstoff = 10 H,
8,1 Sauerstoff = 1 O.

Sie ist dem Nitrobenzid und Sulfobenzid analog zusammengesetzt, indem sich 4 Maass Benzingas (12C + 12H) mit 2 Maass Kohlensäuregas (C + 2O) zu einer Verbindung vereinigt haben, aus welcher sich 2 Maass Wasserstoffgas und 1 Maass Sauerstoffgas als Wasser (= O + 2H) ausgeschieden haben. Ich habe deswegen diesem Körper einen Namen gegeben, welcher dem des Nitrobenzids und Sulfobenzids analog gebildet ist.

Das Carbobenzid bildet ein dickflüssiges farbloses Oel, welches jenseits 250° kocht; es wird von Salpetersäure und Kali nicht angegriffen, von Schwefelsäure wird es schon in der Kälte zersetzt. Mit Chlor in Berührung giebt es Chlorwasserstoffsäure und eine feste Verbindung.

Aus der unteren Schicht, welche man beim Erkalten des Oels erhält, sondert sich, sowie in der Regel schon aus dem konzentrirten Oel, Naphthalin (= 5C + 4H) aus.

Zieht man von der Benzoësäure, wie sie in dem Kupferoxyd und Silberoxydsalz enthalten ist (= 14C 10H 3O), Carbobenzid ab, so bleibt gerade soviel Kohlensäure übrig, um ein neutrales kohlensaures Salz zu bilden. Aus der Bildung des Benzingas und der des Naphthalins, welches dadurch entstehen kann, dass der Sauerstoff des Carbobenzids sich mit der nöthigen Menge Kohle zu Kohlensäure verbindet (13C 10H 1O — $\frac{1}{2}$C 1O = 12$\frac{1}{2}$C 10H), schliesst Peligot, dass in der Retorte bei der hohen Temperatur, welche man zur Zersetzung anwenden muss, sich theilweise kaustische Kalkerde bildet, welche durch ihre Einwirkung auf das Carbobenzid Naphthalin daraus ausscheidet.

Das Carbobenzid sowie das, was ich darüber anführe, ist von Peligot beobachtet worden; ich führe es hier an, weil diese Substanz ähnlich wie die vorher angeführten Verbindungen zusammengesetzt ist.

Benzinschwefelsäure (Benzolsulfosäure).

Die Benzinschwefelsäure stellt man am besten dar,*) wenn man zu gewöhnlichem rauchenden Vitriol in einer Flasche unter fortdauerndem Schütteln so lange Benzin hinzusetzt, als noch etwas davon aufgenommen

*) Gewöhnliche Schwefelsäure, wie man sie in Laboratorien anwendet, oder Schwefelsäure, welche, nachdem man sie durch Einkochen konzentrirt hat, nur mit wenig Wasser versetzt worden ist, wirkt nicht auf das Benzin. Man kann das Benzin

wird; man lässt während des Zusetzens die Flasche von Zeit zu Zeit erkalten, da eine Wärmeentwickelung bei der Verbindung stattfindet. Die Säure löst man in Wasser auf, wobei sich, wie ich schon angeführt habe, eine sehr geringe Quantität einer Substanz eigenthümlicher Natur ausscheidet, das Sulfobenzid; da sie fast ganz unlöslich in Wasser ist, so trennt man sie durch Filtration. Die Säure sättigt man mit kohlensaurem Baryt, und die filtrirte Auflösung fällt man, da der benzinschwefelsaure Baryt nur schwierig krystallisirt erhalten werden kann, genau mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Das Kupfersalz dampft man, bis es anfängt zu krystallisiren, ab; man erhält es in schönen und grossen Krystallen. Auch das benzinschwefelsaure Zinkoxyd, Eisenoxydul, Silberoxyd, Kali, Natron, Ammoniak und mehrere andere Salze krystallisiren sehr gut. Mit Schwefelwasserstoff kann man das Kupfersalz zerlegen; die Säure zur Syrupdicke abgedampft, bildet einen krystallinischen Rückstand; beim stärkeren Erhitzen zerlegt sie sich. Die benzinschwefelsauren Salze ertragen eine bedeutende Temperatur, ehe sie zerlegt werden; ich habe benzinschwefelsaures Kupferoxyd bis 220° erhitzen können, ohne dass die Auflösung desselben in Wasser durch Barytsalze getrübt wurde. Bis 170° erwärmt, verliert es alles Wasser. Zur Untersuchung habe ich benzinschwefelsaures Kupferoxyd angewandt, welches eine Viertelstunde bei einer Temperatur von 180° erhalten wurde und dabei keine Spur von Wasser mehr abgab.

0,708 g wasserfreies benzinschwefelsaures Kupferoxyd gaben mit Kupferoxyd erhitzt 0,9825 g Kohlensäure, worin 0,2719 g Kohle enthalten sind, und 0,1661 g Wasser, worin 0,01846 g Wasserstoff enthalten sind, danach enthält es 38,405 pCt. Kohlenstoff und 2,608 Wasserstoff.

damit destilliren; es geht unverändert über, und wenn man sie mit kohlensaurer Baryterde sättigt, so bildet sich kein lösliches schwefelsäure- und benzinhaltendes Salz; konzentrirt man dagegen die Säure und versetzt sie mit Benzin, so wird eine kleine Menge Benzinschwefelsäure gebildet, und das übrige Benzin kann man unverändert abdestilliren; lässt man Schwefelsäure so auf das Benzin wirken, dass man die Flüssigkeit beim Kochpunkt des Benzins erhält, und das Benzin stets wieder in die warme Schwefelsäure zurücktröpfelt, so kann man in einigen Stunden eine grössere Menge des Benzins mit der Schwefelsäure verbinden. Die Säure, welche alsdann entsteht, giebt ganz dieselben Salze, wie die Säure, welche durch Einwirkung der Nordhäuser Schwefelsäure auf Benzin sich bildet. Faraday führt in seiner Abhandlung selbst diese Säure nicht an, doch erwähnt er in einer Note, dass er durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die von ihm entdeckten Kohlenwasserstoffverbindungen, wozu das Benzin gehört, Säuren erhalten habe, welche mit Baryterde in Wasser lösliche Salze geben. Das Verhalten der Schwefelsäure gegen das Benzin, wie er es in der Abhandlung selbst anführt, und wie ich es mit einer sehr wenig diluirten Säure bemerkte, veranlasste mich früher, zu glauben, dass diese löslichen Salze durch Verbindungen einer geringen Beimengung des anderen Kohlenwasserstoffs entstanden sein könnten. Die Existenz dieser Säure ist daher von Faraday zuerst beobachtet worden.

0,6785 g desselben Salzes gaben mit Kupferoxyd erhitzt 0,932 g Kohlensäure, worin 0,2589 g Kohlenstoff enthalten sind, und 0,1630 g Wasser, worin 0,018077 g Wasserstoff enthalten sind; danach enthält es 38,16 pCt. Kohlenstoff und 1,665 pCt. Wasserstoff.

Den Gehalt an Kupferoxyd, dessen Bestimmung die grösste Schärfe zulässt, habe ich theils durch einen besonderen Versuch vermittelst Fällen mit Kali, in welchem Fall ich grössere Mengen des Salzes anwenden konnte, theils bei der Bestimmung der Schwefelsäure ermittelt; so gaben 0,9755 g mir 0,1974 g Kupferoxyd, also 20,24 pCt.; 1,862 g gaben 0,0388 g Kupferoxyd, also 20,85 pCt.; 0,4125 g gaben 0,0845 g Kupferoxyd, also 20,53 pCt.; 1,240 g gaben 0,276 g Kupferoxyd, also 20,60 pCt. Das Mittel aus diesen Versuchen beträgt 20,55 pCt.

Den Gehalt an Schwefelsäure bestimmte ich, indem ich einen Theil des Salzes mit 20 Theilen wasserfreiem kohlensauren Natron und 10 Theilen salpetersaurem Natron mengte; bei diesem Verhältniss findet, wenn man das Gemenge vorsichtig erhitzt, eine ruhige Einwirkung und kein Abbrennen statt. 0,4125 g des trocknen Salzes gaben mir 0,505 g schwefelsauren Baryt, worin 0,1736 g Schwefelsäure enthalten sind, also 42,08 pCt. Schwefelsäure.

100 Theile des wasserfreien Salzes geben also: 38,28 Kohlenstoff, 2,637 Wasserstoff, 20,55 Kupferoxyd und 42,08 Schwefelsäure $(12C + 10H + 1\dot{Cu} + 2\ddot{S})$, zusammen also 103,597.

Aus dem Ueberschuss bei der Analyse und aus dem Verhältniss des Wasserstoffs und Kohlenstoffs folgt, dass in diesem Salze 2 Atome Wasserstoff sich mit 1 Atom Sauerstoff der Säure zu Wasser verbunden haben und aus der Verbindung ausgeschieden sind. In den trocknen Salzen besteht daher die Benzinschwefelsäure aus 12 C 10 H 2 S 5 O. Nach diesem Verhältniss würde das Kupfersalz in 100 Theilen enthalten:

38,58	Kohlenstoff,
2,62	Wasserstoff,
16,94	Schwefel,
21,03	Sauerstoff,
20,84	Kupferoxyd.

Um mit Sicherheit jede Spur von Kohle, welche etwa unverbrannt zurückgeblieben sein könnte, zu verbrennen und zugleich Kohlensäure und Wasser vollständig aus dem Verbrennungsrohr auszutreiben, wurde am Ende desselben ein Stückchen geschmolzenes chlorsaures Kali hineingesteckt, welches nach Vollendung des Verbrennungsprozesses zersetzt wurde. 1,13975 g wasserfreies benzinschwefelsaures Kupferoxyd gab nach einem auf diese Weise angestellten Versuch 1,586 g Kohlensäure, worin 0,439 g Kohlenstoff, und 0,277 g Wasser, worin 0,03072 g Wasserstoff ent-

halten sind; danach enthält das Salz 38,53 pCt. Kohlenstoff und 2,696 pCt. Wasserstoff.

Sättigt man die wässerige Auflösung der zähen Masse, welche man durch Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Benzin erhält, mit kohlensaurem Baryt und zersetzt das lösliche Barytsalz mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so krystallisirt beim Abdampfen des Kupfersalzes zuweilen nichts, zuweilen nur ein Theil heraus, welcher das soeben beschriebene Kupfersalz ist; ein anderer Theil, und zwar die grössere Menge, scheidet sich als ein unkrystallisirbares Pulver beim Eintrocknen der Auflösung ab. Die Analyse dieser Verbindung gab die Zusammensetzung des gewöhnlichen benzinschwefelsauren Kupferoxyds; da ich keine Verbindungen der Säure, welche in diesem Salz mit dem Kupferoxyd verbunden ist, habe krystallisirt erhalten können, so habe ich mich nicht weiter mit der Untersuchung dieser Salze beschäftigt. Ebenso wenig habe ich Säure, welche man erhält, wenn man das Sulfobenzid mit Schwefelsäure erhitzt, untersuchen können, da die Quantität Sulfobenzid, welche ich zu meiner Disposition hatte, für eine gründliche Untersuchung zu gering war.

Die Benzoësäure (Benzinkohlensäure).

Zieht man von den Bestandtheilen der krystallisirten Benzoësäure, sowie diese durch Liebig und Wöhler gefunden worden sind, so viel Kohlensäure ab, dass der ganze Sauerstoffgehalt der Benzoësäure sich mit Kohle verbindet, so erhält man Benzin und Kohlensäure, ohne dass ein anderes Produkt gebildet werden kann.

Kr. Benzoësäure =	14 M. Kohlenstffg.	12 M. Wasserstffg.	4 M. Sauerstffg.
Kohlensäure =	2 „ „		4 „ „
Benzin =	12 M. Kohlenstffg.	12 M. Wasserstffg.	

Da die auf diese Weise gebildete Kohlensäure doppelt so viel an Basis sättigt als die Benzoësäure, so ersieht man leicht, weswegen man einen Ueberschuss von Basis bei der Zersetzung anwenden muss.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts der gasförmigen Benzoësäure gab folgendes Resultat:

Das Rohr wurde geschmolzen bei 751,6 mm korr. B.	
Das Rohr mit Benzoësäure und Luft wog	63,725 g.
Das Rohr mit Luft	62,7905 „
Inhalt des Rohrs an Wasser	339,95 „
Korrigirte Temperatur des Metallbades .	269°.

Da ein grosser Ueberschuss von Benzoësäure angewandt worden war, so wurde die zurückgebliebene Luft vernachlässigt, und das Rohr gleich nach dem Versuch geöffnet.

Das spezifische Gewicht des gasförmigen Benzoësäure beträgt nach diesem Versuch:

4,27.

Es ist folglich nach diesem Versuch und nach der Zusammensetzung:

$$1 \text{ M. gasförmiger Benzoësäure } (4{,}2623) = \begin{cases} 1 \text{ M. Benzin} & 2{,}7378 \\ 1 \text{ M. Kohlensäure} & 1{,}5245. \end{cases}$$

Das benzoësaure Silberoxyd und benzoësaure Kupferoxyd geben ebenso wie die entsprechenden benzinschwefelsauren Salze 1 Atom Wasser (O2H) ab, wenn sie so lange, als Wasser fortgeht, ohne dass jedoch eine Zersetzung stattfindet, erhitzt werden.

Die Benzoëschwefelsäure (Sulfobenzoësäure).

Konzentrirte Salpetersäure, Schwefelsäure von 1,85 spezifischem Gewicht und verschiedene andere konzentrirte Säuren lösen die Benzoësäure leicht auf, welche beim Verdünnen der Auflösung mit Wasser grösstentheils sich wieder aussondert. Setzt man dagegen zu wasserfreier Schwefelsäure Benzoësäure hinzu, so verbindet sie sich damit, unter Entwickelung von Wärme, zu einer zähen durchscheinenden Masse, indem Schwefelsäure von 1,85 spezifischem Gewicht und eine eigenthümliche Verbindung gebildet wird. Bei einem Ueberschuss von Benzoësäure scheidet sich Benzoësäure, wenn man die zähe Masse auflöst, aus; mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, bleibt die neue Säure mit Baryterde verbunden in der Flüssigkeit aufgelöst. Setzt man zu der filtrirten Auflösung Chlorwasserstoffsäure hinzu, so krystallisirt eine Verbindung der Baryterde mit der Säure in schönen Krystallen aus der Flüssigkeit heraus, welche man, da sie viel leichter im warmen Wasser löslich ist, wovon ein Theil bei 20° 20 Theile zu seiner Auflösung bedarf, durch Umkrystallisiren rein erhalten kann.

Diese Krystalle reagiren sauer und verändern sich nicht an der Luft; mit rauchender Salpetersäure oder anderen oxydirenden Substanzen, wodurch z. B. weinschwefelsaure Salze zerlegt werden, behandelt, wird die Schwefelsäure nicht frei, welches auch zu erwarten war, da, wie bekannt, auch die benzoësauren Salze und die Benzoësäure nicht dadurch oxydirt werden. Bis 200° erhitzt, verloren 5,4405 g des Barytsalzes 0,523 g Wasser; 100 Theile des Rückstands waren daher mit 10,63 Theilen Wasser verbunden gewesen. Nach der Untersuchung, welche ich sogleich anführen werde, verhält sich der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff der Baryterde wie 1 : 3. Jenseits dieser Temperatur erhitzt, ging kein Wasser mehr über; die Zersetzung der Säure tritt erst bei einer viel höheren Temperatur ein. Zur Untersuchung der Säure wurde das Barytsalz angewandt, welches bei 200° wasserfrei dargestellt worden war.

1,705 g des Barytsalzes, mit Schwefelsäure gefällt, gab 0,737 g schwefelsaurer Baryterde; danach gaben 100 Theile 43,22 Theile schwefelsaurer Baryterde, worin 14,87 Schwefelsäure enthalten sind.

1,812 g des Barytsalzes gab, mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Natron*) geglüht, beim Auflösen der Masse in Wasser und Sättigen mit Salpetersäure, 0,776 g schwefelsauren Baryt als Rückstand, welche Menge 42,82 Theile schwefelsaurer Baryterde oder 14,71 pCt. Schwefelsäure entspricht; die filtrirte Auflösung, mit salpetersaurer Baryterde gefällt, gab 0,7895 g schwefelsaurer Baryterde; diese entspricht 43,57 pCt. schwefelsaurer Baryterde oder 14,97 pCt. Schwefelsäure. Es folgt aus diesem Versuch, dass die Schwefelsäure, welche man durch Zersetzen der Säure erhält, doppelt so viel beträgt, als die im Salz enthaltene Baryterde zu ihrer Sättigung bedarf.

1,517 g des Barytsalzes gab, mit Kupferoxyd verbrannt, 1,721 g Kohlensäure, worin 0,47637 g Kohlenstoff, und 0,27675 g Wasser, worin 0,0282 g Wasserstoff enthalten ist; danach sind im Salz 31,40 pCt. Kohlenstoff und 1,860 pCt. Wasserstoff enthalten.

Nach dieser Untersuchung, da das Fehlende Sauerstoff ist, enthält das Salz in 100 Theilen:

28,36	Baryterde,
14,84	Schwefelsäure,
31,40	Kohlenstoff,
1,86	Wasserstoff,
23,54	Sauerstoff.

Diese Verbindung entspricht so nahe einer Verbindung von 1 Atom Benzoësäure (Benzin 12 C 12 H + Kohlensäure 2 C 4 O) mit 2 Atomen Schwefelsäure und 1 Atom Basis, aus welcher Verbindung 1 Atom Wasser sich ausgeschieden hat, dass ich es für unnöthig gehalten habe, die Analyse

*) Ich habe die Natronsalze den Kalisalzen vorgezogen, weil man das kohlensaure Natron leicht rein von Kieselsäure erhalten kann. Die schwefelsaure Baryterde erhält man jedoch bei diesen Versuchen selbst durch langes Auswaschen nie rein. Geglüht, backt sie stets zusammen; reibt man die zusammengebackene Masse mit Wasser an, so reagirt das Wasser basisch, enthält aber keine Spur von Baryterde; mit diluirter Schwefelsäure gekocht, erhält man schwefelsaures Natron. Ich habe stets diese Operation mit der schwefelsauren Baryterde bei diesem und den früheren Versuchen ähnlicher Art vorgenommen. Die Bestimmung der Schwefelsäure giebt daher kein so genaues Resultat, als die Bestimmung der Basis, welche ich auch stets als für die Zusammensetzung der Säuren dieser Klasse als am meisten entscheidend angesehen habe. Die Ursache, warum kleine Mengen von löslichen Substanzen mit unlöslichen Niederschlägen niederfallen, habe ich in meinem Lehrb. d. Chem., 2. Aufl., S. 383, weitläufig auseinanderzusetzen mich bemüht; die Thatsache ist schon lange, z. B. aus Berzelius' Untersuchung des phosphorsauren Bleioxyds, bekannt.

des Salzes zu wiederholen; es besteht nach dieser Annahme das Salz in 100 Theilen aus:

28,29 Baryterde = $\dot{B}a$,
29,64 Schwefelsäure = $2\ddot{S}$,
31,34 Kohlenstoff = 14C,
1,84 Wasserstoff = 10H,
8,87 Sauerstoff = 3O.

Durch sorgsames Ausfällen der Baryterde und der Auflösung des Barytsalzes kann man sich leicht eine reine Auflösung der Säure verschaffen, man kann sie kochen, abdampfen und bis 150° und darüber erhitzen, ohne dass sie sich zersetzt. Die heisse Säure erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, feuchter Luft ausgesetzt, zieht sie Wasser an und zerfliesst vollständig. In trockner Luft giebt sie das Wasser wiederum ab, indem sie zu einer festen krystallisirten Masse eintrocknet. Ich schlage vor, diese Säure einstweilen Benzoëschwefelsäure zu nennen, da die komplizirte Zusammensetzung nur einen Namen zulässt, welcher auf die Zusammensetzung hindeutet, ohne sie vollständig anzugeben.

Die Säure kann man in zwei Verhältnissen mit den Basen vereinigen; die neutral reagirende Verbindung mit der Baryterde erhält man, wenn man die beschriebene Verbindung mit kohlensaurer Baryterde sättigt. Sie ist sehr leicht in Wasser löslich; wenn man die konzentrirte Auflösung derselben an der Luft verdampfen lässt, erhält man sie in Krystallen, deren Form schwer zu bestimmen ist, und die an der Luft sich nicht verändern.

1,480 g dieses Salzes, welches bei 150° getrocknet war, und stärker erwärmt kein Wasser mehr abgab, gab, mit Schwefelsäure gefällt, 0,985 g schwefelsaure Baryterde, worin 0,6465 g Baryterde enthalten sind; danach besteht das Salz in 100 Theilen aus:

56,32 Säure,
43,68 Baryterde.

Dieses Salz enthält folglich bei derselben Menge Säure doppelt so viel Basis als das sauer reagirende; es besteht, nach diesem Verhalten berechnet, in 100 Theilen aus:

55,90 Benzoëschwefelsäure,
44,10 Baryterde.

Alle Basen, welche ich bisher untersucht, bilden mit dieser Säure zwei Reihen von Salzen; die eine erhält man, wenn man das neutral reagirende, die andere, wenn man das sauer reagirende Barytsalz mit einem löslichen schwefelsauren Salz sättigt. Die Verbindungen der Kalkerde, der Strontianerde und des Bleioxyds habe ich durch direkte

Verbindung der Basis mit der reinen Säure dargestellt. Die Verbindungen der Säure, welche dem sauer reagirenden Barytsalze entsprechen, mit dem Kali, Natron, dem Eisenoxydul, Kobaltoxyd, dem Kupferoxyd, dem Zinkoxyd, der Magnesia und mit anderen Basen mehr erhält man in schönen Krystallen. Das Kalisalz verwittert; das neutral reagirende Kalisalz zerfliesst in feuchter Luft, in trockner erhält man es in schönen Krystallen.

Die Verwandtschaft der Benzoëschwefelsäure zu den Basen ist so gross, dass sie salpetersaure Baryterde und das Chlorbarium zerlegt, indem sich benzoëschwefelsaure Baryterde bildet und Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden werden.

Allgemeine Betrachtungen über diese Säuren.

Die Benzoësäure und Benzinschwefelsäure bieten das erste Beispiel einer analogen Zusammensetzung zwischen einer organischen Säure und einer Säure, deren saure Eigenschaften man unbezweifelt einer unorganischen Substanz der Schwefelsäure zuschreiben muss, dar. Bei der Abfassung meines Lehrbuches schien es mir möglich, dass man die komplizirte Zusammensetzung einer grossen Anzahl organischer Verbindungen, besonders vieler Säuren, auf eine einfache zurückführen könne, wenn man nachzuweisen im Stande ist, dass sie auf ähnliche Weise, wie Wasserstoffsäuren — z. B. die Fluorwasserstoffsäure mit Fluorkiesel, Fluorbor und anderen Fluormetallen, oder die Cyanwasserstoffsäure mit Cyanmetallen, wie in vielen Fällen einige andere Säuren das Wasser, in anderen Fällen ein Salz in ihren Verbindungen mit sich nehmen —, gewöhnliche Säuren Substanzen in ihren Verbindungen mit sich nehmen, von denen man sie mehr oder weniger schwer trennen kann, und welche auf ihre Sättigungskapazität keinen Einfluss haben; sowie die Sättigungskapazität der Fluorwasserstoffsäure dieselbe ist, ob Fluorkiesel mit verbunden ist oder nicht, und sowie die Schwefelsäure ebenso viel Basis sättigt, wenn sie frei oder mit schwefelsaurem Kali zu saurem schwefelsauren Kali verbunden ist. Danach würde nun die Benzinschwefelsäure aus Schwefelsäure und Sulfobenzid bestehen, und die Benzoësäure aus Kohlensäure und Carbobenzid, die Benzoëschwefelsäure aus Schwefelsäure und einer Verbindung von Schwefelsäure mit Benzoësäure, und es wäre die Frage, ob nicht auch für andere ähnlich zusammengesetzte Säuren eine solche Art der Zusammensetzung anzunehmen wäre; für die Aetheroxalsäure, welche nach einer Untersuchung, welche ich damit angestellt habe, aus Oxaläther und Oxalsäure besteht, scheint dieses unbestreitbar. Für die Schwefelweinsäure ist eine Verbindung von Schwefelsäure und Aether noch nicht entdeckt worden; da die Mittel, welche man zum Entwässern der wein-

schwefelsauren Salze anwendet, keine vollkommene Sicherheit geben, dass alles chemisch gebundene Wasser ausgetrieben sei, so habe ich mehrere schwefelweinsaure Salze in dieser Hinsicht untersucht, jedoch darunter keins gefunden, welches eine höhere Temperatur als das Kalisalz, wie dieses auch wohl andere schon gefunden haben, erträgt; ich habe es in einem Bade von einer Kochsalzauflösung, welche bei 109° kocht, einem Strom trockner Luft ausgesetzt, ohne dass es zersetzt wurde; ein Bad von einer höheren Temperatur darf man nicht anwenden. 2,78 g dieses getrockneten Salzes wurden mit konzentrirter Salzsäure übergossen, wodurch die Schwefelweinsäure zersetzt wird, so dass nach dem Eindampfen saures schwefelsaures Kali zurückbleibt, welches man mit weniger Gefahr vor dem Verspritzen zersetzen kann, als das weinschwefelsaure; nach dem Glühen bleiben 1,4721 neutral reagirendes schwefelsaures Kali zurück. In 100 Theilen ist danach 52,85 pCt. schwefelsaures Kali enthalten, wiederholte Versuche gaben dasselbe Resultat, welches schon Hennel und besonders Marchand erhalten haben.*) Das von Serullas untersuchte schwere Weinöl (4C 9H $\frac{1}{2}$O + S 3O) scheint demnach nicht in der Weinschwefelsäure enthalten zu sein. Vollkommen zufriedenstellend sind jedoch die Resultate von Untersuchungen, bei welchen die Substanzen bei einer Temperatur von ungefähr 100° getrocknet werden, nicht, denn nicht allein viele unorganische Verbindungen, z. B. schwefelsaures Kupferoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul verlieren die letzte Proportion chemisch gebundenes Wasser erst bei einer sehr hohen Temperatur,**) sondern auch organische Verbindungen verlieren die letztere Wassermenge erst jenseits 120°.

*) Bei einer Untersuchung über die Aetherbildung erhielt ich bei der Destillation von Kalkerde mit schwefelweinsaurem Kali nur Alkohol, worin etwas Weinöl aufgelöst war (Lehrb., 2. Aufl., I, 105); die Zusammensetzung des neutralen weinschwefelsauren Kalis machte die Wiederholung dieses Versuches nothwendig. Ich habe ihn daher mit sehr grosser Menge wiederholt und stets Alkohol und schweres Weinöl erhalten; zuweilen auch etwas, aber nur wenig Aether, dessen Bildung unstreitig von einer unvollkommenen Mengung des weinschwefelsauren Salzes mit der Kalkerde herrührte. Im Kontakt mit einer überschüssigen Basis zerfällt daher die Weinschwefelsäure in Alkohol und Weinöl; je mehr Wasser bei dem Gemenge zurückbleibt, um so geringer ist die Quantität des schweren Weinöls.

**) Lehrb. d. Chem., 2. Aufl., Bd. I, S. 471. Die dort angeführten Versuche sind in mehreren Abhandlungen (siehe No. 23 u. 32 dieses Werkes), welche ich vor einigen Jahren in der Königl. Akad. gelesen habe und nächstens gedruckt werden sollen, weitläufiger angeführt; sie wurden gelegentlich bei der genauen Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers der schwefelsauren Salze angestellt, nach welchen die gewöhnlichen Krystalle des schwefelsauren Eisenoxyduls und Kobaltoxyds, deren Form ein rhombisches Prisma ist, 7 Proportionen Wasser, so wie Berzelius es gefunden hat, enthalten, und im schwefelsauren und selensauren Manganoxydul und Kupferoxyd, deren Krystallform ein schiefes rhombisches Prisma ist und welche alle vier isomorph sind, 5 Proportionen Wasser enthalten sind.

Bei der Naphthalinschwefelsäure ist gleichfalls noch eine Verbindung von Naphthalin und Schwefelsäure (20C 16H + S3O), welche, mit Schwefelsäure verbunden, diese Säure giebt, aufzusuchen.

Selten tritt der Fall bei diesen Säuren ein, dass sie wie die Indigoblauschwefelsäure eine Substanz, worin die Elemente der Säure nicht vorkommen, enthalten.

Auf ähnliche Weise, wie man sich die Benzoësäure zusammengesetzt vorstellen kann, findet dieses bei vielen anderen organischen Säuren statt, z. B. bei den Säuren vom Verseifungsprozess. Zieht man von der Margarinsäure (34C 67H 4O) den Sauerstoff als mit Kohlensäure verbunden ab, so bleibt 32C 67H, also ein Kohlenwasserstoff, übrig, welcher auf 1 Maass Kohlenstoff so genau 2 Maass Wasserstoffgas enthält, dass die Abweichung einem Fehler in der Untersuchung zugeschrieben werden kann; verbindet man diese Säure mit Basen, so giebt sie 1 Atom Wasser ab, destillirt man diese Säure mit Kalkerde, welche man nicht im Ueberschusss anwenden darf, so erhält man, indem Kohlensäure C2O bei der Basis zurückbleibt, eine Verbindung, welche von dem Entdecker derselben Bussy Margarone genannt wurde und sich zur Margarinsäure, wie das Carbobenzid zur Benzoësäure und das Sulfobenzid zur Benzinschwefelsäure verhält. Destillirt man sie mit einem Ueberschuss von Basis, so erhält man einen Kohlenwasserstoff, welcher, da er bei der hohen Temperatur, die man zur Zersetzung anwenden muss, theilweise zersetzt wird, schwer von den durch diese Zersetzung entstandenen anderen Kohlenwasserstoffverbindungen zu trennen ist. Die Stearinsäure giebt, auf ähnliche Weise behandelt, ganz ähnliche Produkte. Bei der Margarinsäure ist man übrigens noch mehr begünstigt, wie bei der Untersuchung anderer Säuren, welche zu dieser Klasse gehören mögen, weil der Kohlenwasserstoff, welchen sie enthalten, noch leichter zersetzbar ist. Da nun aus der sehr komplizirten Zusammensetzung der Benzoëschwefelsäure folgt, dass eine Säure aus einer Verbindung eines Kohlenwasserstoffs und zwei verschiedenen Säuren, dem Benzin nämlich, der Kohlensäure und Schwefelsäure bestehen kann, auf die man sicher nicht durch eine Elementar-Analyse geführt worden wäre, so ist es im Allgemeinen noch zu früh, aus dem Verhältniss der Elemente auf die Art, wie man sie sich verbunden denken kann, Schlüsse zu machen. Ich wage es deswegen nicht, irgend eine Hypothese über die Art anzuführen, wie man sich die Zusammensetzung einer Säure, welche den Benzinverbindungen nahe steht, vorstellen kann, der Urinsäure (Hippursäure 18C 18H 2N 6O) nämlich, an deren Zusammensetzung, obgleich sie sehr komplizirt ist, man um so weniger zweifeln darf, da zu gleicher Zeit drei Chemiker, welche gewiss mit dem Bestreben, ein

einfacheres Resultat aufzufinden, sie untersucht haben, genau dieselbe Zusammensetzung erhalten haben.*)

Bei diesen Säuren beobachtet man ausser der Art der Zusammensetzung noch in Bezug auf die Verwandtschaft, womit die Verbindungen vereinigt sind, eine Eigenschaft, welche ich im Beginn dieser Abhandlung angeführt habe, dass nämlich die Verbindungen, woraus diese Säuren bestehen, inniger miteinander vereinigt sind, als die gewöhnlichen Verbindungen derselben. Obgleich die Benzoëschwefelsäure aus Schwefelsäure und Benzoësäure besteht, oder aus einer Verbindung von schwefelsaurer Benzoësäure mit Schwefelsäure, so zersetzt dennoch die stärkste der Basen, das Kali, in grösstem Ueberschuss angewendet, diese Säure nicht; es wird kein schwefelsaures und benzoësaures Kali gebildet. Ebenso wird die Weinschwefelsäure, wenn man zu ihrer Auflösung Kali in grossem Ueberschuss hinzusetzt, von Kali nicht zerlegt; womit auch die Schwefelsäure darin verbunden sein mag, ob mit Aether oder Alkohol oder mit ölbildendem Gase, so beweist dieser Versuch, dass diese Verbindung inniger ist wie die gewöhnlichen Verbindungen der Schwefelsäure.

Auch die Art, wie diese chemische Verbindung sich bildet, spricht dafür; obgleich die Verbindung so innig ist, dass Kali sie nicht zersetzt, so entsteht sie nicht, wenn man sehr diluirten Alkohol oder eine wässerige Aetherauflösung mit Schwefelsäure zusammenbringt, obgleich die Körper, welche man verbinden will, sich gegenseitig auflösen. Auffallender noch spricht für eine besondere Art inniger Verbindung die Zersetzung, welche die Weinschwefelsäure erleidet; was man durch Kali nicht hervorbringen kann, bewirkt eine Temperatur von 100°; und wenn man die trockne Verbindung bei derselben Temperatur mit Schwefelsäure erhitzt, so erhält man Aether, mit Kalkerde dagegen Alkohol und Weinöl oder mit Kalkerdehydrat nur Alkohol. Sieht man sich veranlasst, die Weinschwefelsäure als eine innige Verbindung der

*) Hierüber äussert sich Berzelius im vorstehend angegebenen Auszug:

... In Rücksicht auf das, was ich im letzten Jahresbericht, S. 227, über die beiden verschiedenen Ansichten der Zusammensetzung der Benzoësäure angeführt habe, scheint die Existenz dieser Säure, welche wasserfreie Benzoësäure enthält, gleich wie diese in ihren Salzen auch wasserfrei vorkommen kann, nicht zu Gunsten der Hypothese zu sprechen, zufolge welcher die wasserhaltige Benzoësäure, analog anderen wasserhaltigen Säuren, nicht benzoësaures Wasser ist, sondern eine Verbindung von 1 Atom Benzin mit 2 Atomen Kohlensäure. Wir werden weiter unten auf mehrere Umstände kommen, welche diese Meinung auch nicht zu unterstützen scheinen. Besonders muss ich noch hinzufügen, dass ich zur Prüfung dieser Hypothese die Kraft untersucht habe, mit welcher die benzoësauren Kali- und Natronsalze das Wasser zurückhalten, und gefunden, dass sie bei einer Temperatur unter + 100° alles Wasser verlieren, was nicht geschehen dürfte, wenn dasselbe ein wesentlicher Bestandtheil des negativen Theils der Salze wäre.

darin enthaltenen Substanzen anzusehen, so ist kein Grund vorhanden, die Zuckerarten, das Amylon u. s. w. nicht auch als ähnliche innigere Verbindungen anzusehen, in denen Kohlensäure die Säure ist. Erhitzt man diese Verbindungen mit einem Ueberschuss von Baryterde, so findet erst bei einer hohen Temperatur eine Einwirkung statt, und diese ist so heftig, dass das Gemenge ins Glühen geräth, und die mit der Kohlensäure verbundene Substanz nicht mehr unzersetzt abgeschieden werden kann. Die Zersetzung, die man durch die stärkste der Basen nicht hervorbringen kann, wird durch eine anscheinend indifferente Substanz hervorgebracht, durch ein Ferment.

Diese Gründe scheinen mir für die in meinem Lehrbuch aufgestellte Ansicht zu sprechen, dass die Aetherbildung nämlich dem Gährungsprozess analog zu betrachten und die Schwefelsäure als eine Kontaktsubstanz anzusehen ist, in ihrer Wirkung dem Ferment ähnlich, oder den Substanzen, welche das oxydirte Wasser zersetzen; ich wage es auch jetzt noch nicht, auf eine weitere Erklärung über die Natur dieser Zersetzungsart mich einzulassen, welche nach unseren jetzigen Kenntnissen nur von galvanischen Erscheinungen hergeleitet werden können. Schwierig ist es, über die Art zu entscheiden, wie man sich die Zusammensetzung der Weinschwefelsäure, welche, da sie sich noch bildet, wenn 100 Theile Schwefelsäure mit 40 Theilen Wasser verdünnt werden, bei der Aetherbildung wahrscheinlich eine Rolle spielt, vorzustellen hat; es wäre möglich, dass sich in dieser Säure und ihren Salzen die Schwefelsäure zum Alkohol wie die Benzoëschwefelsäure zum Benzin verhielte, so dass nicht Aether als solcher in der Verbindung enthalten ist, in welcher Meinung man durch die Existenz der Aetherschwefelsäure bestärkt wird; auch ist in 1 Maass Aethergas, wenn man sich des Ausdrucks bedienen will, welchen ich in den früheren ähnlichen Mittheilungen bereits gebraucht habe, das ölbildende Gas bis auf ein Viertel seines Volumens, in einem Maass Alkoholgas nur bis auf die Hälfte verdichtet, woraus folgen würde, dass im Aether das Wassergas enger mit dem Kohlenwasserstoffgas als im Alkohol verbunden ist.

Chlorbenzin.

Am bequemsten erhält man das Chlorbenzin, wenn man in eine grosse Flasche Benzin giesst und, während die Sonne darauf scheint, Chlor hineinleitet; das Chlor wird sogleich unter Wärmeentwickelung und Bildung von weissen Dämpfen absorbirt; nach einiger Zeit sondert sich Chlorbenzin, welches in Benzin löslich ist, aus dem Benzin in Krystallen aus, und wenn man die Operation länger fortsetzt, wird alles Benzin in Chlorbenzin umgeändert. In Wasser ist das Chlorbenzin

unlöslich, in Alkohol wenig und etwas mehr in Aether löslich; lässt man die konzentrirte Auflösung des Benzins in Aether an der Luft stehen, so sondert sich das Chlorbenzin in bestimmbaren Krystallen aus; bis 132° erwärmt, schmilzt es; lässt man die flüssige Masse erkalten, so sinkt die Temperatur bis unter 125°, bis sie anfängt fest zu werden; beim Erstarren steigt sie wieder bis 132°; bis 288° erhitzt, destillirt ein Theil davon unverändert über, ein Theil zersetzt sich in Chlorwasserstoffsäure und Chlorbenzid. Kochpunkt nnd Schmelzpunkt sind dieser Zersetzung wegen nicht sehr genau anzugeben, da das Chlorbenzin im Chlorbenzid sehr leicht löslich ist und das Chlorbenzid bei 210° kocht. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Chlorbenzins wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd bestimmt, und, da in der Verbindung nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor enthalten war, das, was fehlte, als Chlor in Rechnung gebracht.

1,241 g Chlorbenzin gab 1,1185 g Kohlensäure, worin 0,3095 g Kohlenstoff, und 0,2265 g Wasser, worin 0,251 g Wasserstoff enthalten sind; danach sind in 100 Theilen Chlorbenzin 24,95 Theile Kohlenstoff und 2,02 Theile Wasserstoff und 73,03 Theile Chlor enthalten.

Besteht das Chlorbenzin aus gleichen Maassen Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor, oder aus 1 Maass Benzingas und 3 Maass Chlor, so enthält es in 100 Theilen:

25,14 Kohlenstoff,
2,06 Wasserstoff,
72,80 Chlor.

Da bei der Einwirkung des Chlors auf das Benzin sich stets etwas Chlorwasserstoffsäure bildet, so vermuthete ich anfangs, dass sich auch bei der Verbindung des Chlors und Benzins ein Theil Wasserstoff und Chlor möchten ausgeschieden haben; ich habe die Analyse dieser Verbindungen daher mehrere Male wiederholt, um besonders den Wasserstoffgehalt genau zu ermitteln; in einer Analyse gab mir 1,3275 g Chlorbenzin 0,2456 g Wasser, worin 0,027337 g Wasserstoff, in einer anderen 0,5245 g Chlorbenzin 0,099 g Wasser, worin 0,01098 g Wasserstoff enthalten sind; nach der ersten ist also 2,06 pCt., nach der zweiten 2,09 pCt. Wasserstoff im Chlorbenzin enthalten. Die Bildung der Chlorwasserstoffsäure rührt daher unstreitig von der Bildung von etwas Chlorbenzid her, welche bei der Temperatur, welche bei der Verbindung des Benzins und Chlors entsteht, stattfindet und welches man von dem gebildeten Benzin durch ein wenig Aether, worin es sehr löslich ist, leicht trennen kann. Mit dem Resultat dieser Analyse stimmt eine Analyse von Peligot überein.

Das Chlorbenzid.

Das Chlorbenzid erhält man in geringer Menge bei der Bildung des Chlorbenzins, in grösserer Menge bei der Destillation desselben; wenn man Chlorbenzin in einem hohen Kolben so erhitzt, dass das verflüchtigte Chlorbenzin sich im oberen Theile des Kolbens kondensirt und wieder zurückfliesst, so kann man unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure Chlorbenzin fast ganz in Chlorbenzid zersetzen. Sehr leicht erhält man es jedoch, wenn man Chlorbenzin mit einem Ueberschuss von Barythydrat oder Kalkerde mengt und der Destillation unterwirft; es bildet sich Wasser, ein Chlormetall, und Chlorbenzid geht über; mit Baryterde oder Kalkerde destillirt, zersetzt sich das Chlorbenzid nicht weiter.

Das Chlorbenzid ist eine ölartige farblose Flüssigkeit von 1,457 spezifischem Gewicht bei 7°; in Wasser ist sie unlöslich, von Alhohol, Aether, Benzin u. s. w. wird sie sehr leicht aufgelöst, von Säuren und Alkalien wird sie nicht verändert, ebenso wenig vom Brom und Chlor. Sie kocht bei 210°.

0,3635 g Chlorbenzid gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,52425 g Kohlensäure, worin 0,1451 g Kohlenstoff, und 0,0525 g Wasser, worin 0,00582 g Wasserstoff enthalten ist; danach sind in 100 Theilen Chlorbenzid, da es nur aus Kohlenwasserstoff, Wasserstoff und Chlor besteht, enthalten:

39,91	Kohlenstoff,
1,62	Wasserstoff,
58,47	Chlor.

Da das Chlorbenzin, mit Barythydrat erhitzt, sich vollständig in Chlorbenzid, Wasser und Chlorbarium zersetzt und keine andere Produkte dabei entstehen, so wurde das Chlorbarium mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, um die Chlormenge zu bestimmen. 2,0635 g Chlorbenzin gab 3,0255 g Chlorsilber, worin 0,7464 g Chlor enthalten ist; in 2,0635 Chlorbenzin sind aber, da das Chlorbenzid 72,80 pCt. Chlor enthält, 1,502 g Chlor enthalten, demnach ist genau die Hälfte des Chlors und Wasserstoffs bei der Destillation mit Barythydrat aus dem Chlorbenzin ausgeschieden worden.

Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts des Chlorbenzidgases wurde das Rohr nicht zugeschmolzen, weil bei der hohen Temperatur, welche man dazu anwenden muss, das Chlorbenzid sich zersetzt und die Chlorwasserstoffsäure das Glas so stark angreift, dass es nicht mit Sicherheit zugeschmolzen werden kann. Es wurde daher die Substanz in grossem Ueberschuss angewendet, um die etwa zurückgebliebene Luft

vernachlässigen zu können; die Bestimmung des spezifischen Gewichts des Gases konnte daher nur ein annäherndes Resultat geben.

Rohr mit Luft bei 765 mm korr. B. und 13° T. . . . 38,927 g.
Rohr mit Luft und der Substanz 39,297 „
Das Rohr mit Wasser von 12° gefüllt 122,2 „
Höchste Temperatur, wie das Metallbad abgelassen wurde, 256°.

Spezifisches Gewicht des Chlorbenzidgases = 6,37.

In 100 Theilen besteht das Chlorbenzin daher aus:

40,18 Kohlenstoff,
1,64 Wasserstoff,
58,18 Chlor

und

1 Maass Chlorbenzid 6,2946 ist = { 3 Maass Kohlenstoffgas = 2,5314, $1\frac{1}{2}$ „ Wasserstoffgas = 0,1032, $1\frac{1}{2}$ „ Chlorgas = 3,66.

Brombenzin und Brombenzid.

Brom verhält sich ganz so wie Chlor gegen Benzin; bei der gewöhnlichen Temperatur und ohne Einwirkung der Sonne löst es sich in Benzin auf und kann grösstentheils durch Destillation unverändert wieder abgeschieden werden; wenn das Sonnenlicht darauf einwirkt, so bildet sich gleichfalls allmählich eine feste Verbindung, welche im Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist, jedoch weit weniger als Chlorbenzin. Erhitzt, zerlegt sich diese Verbindung theilweise, indem eine flüssige Verbindung, Bromwasserstoffsäure, welche gleichfalls theilweise zersetzt wird, wobei sich Brom bildet, und Wasserstoff entsteht. Mit Kalkerde oder Barythydrat erhält man dieselbe flüssige Verbindung, welche sich durch einen sehr intensiven Geruch auszeichnet. Mit Kalkerde destillirt, verändert sich dieser Körper nicht weiter.

Anmerkung.

Den 6. Februar 1834 wurde von dieser Abhandlung der Theil, welcher vom Benzin und der Benzinschwefelsäure und Benzoësäure, den 17. März 1834 der Theil, welcher vom Sulfobenzid und Nitrobenzid, und den 19. März 1835 der Theil, welcher von der Benzoëschwefelsäure, dem Chlorbenzin und Chlorbenzid handelt, vorgelesen; in Poggendorffs Annalen und in meinem Lehrbuch der Chemie sind schon früher, da diese Abhandlung nicht sogleich vollständig gedruckt werden konnte, die wichtigsten darin enthaltenen Thatsachen, so wie ich sie zu verschiedenen Zeiten beobachtet habe, angeführt worden.

39.

Ueber die Aetherbildung.

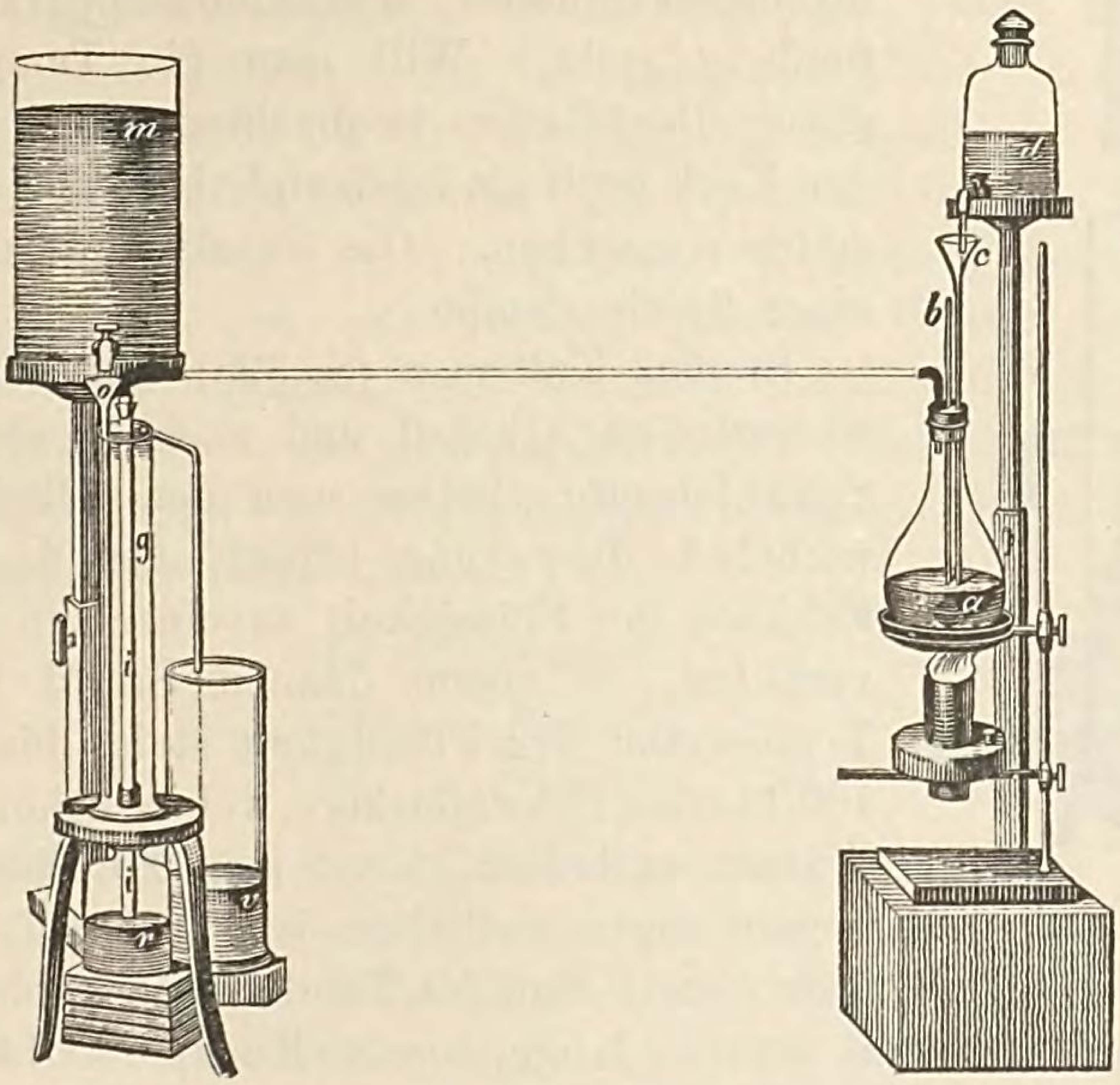
Pogg. Ann. 31, 1834, S. 273—282; ausserdem veröffentlicht in Ann. Chim. 56, 1834, S. 433—439; J. Pharm. 21, 1835, S. 296—299; Berl. Jahrb. 1833, Heft 2; ein Auszug in B. J., 1836, S. 241—242 u. 349—354, und in E. Mitscherl. Lehrb., 1835, 2. Aufl.

Der Aether wird durch die Zersetzung des Alkohols vermittelst verschiedener Säuren gebildet. Vergleicht man die Zusammensetzung des Aethers mit der des Alkohols, so erhält man ein Maass Aethergas, wenn man von 2 Maass Alkohol 1 Maass Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoff, also 1 Maass Wassergas, fortnimmt. Es geben also 100 Alkohol dem Gewichte nach 80,64 Aether und 19,36 Wasser.

Die Zerlegung des Alkohols in Aether und Wasser ist nicht allein wichtig, weil dadurch der Aether gebildet wird, sondern hauptsächlich, weil sie ein Beispiel von einer eigenthümlichen chemischen Zersetzung darbietet, welche man bei keiner anderen Substanz so gut verfolgen kann, und welche bei der Bildung einiger sehr wichtigen Substanzen, z. B. des Alkohols selbst, stattfindet.

Man wendet, um die Bildung des Aethers zu untersuchen, am bequemsten einen Kolben a an, welchen man durch eine Lampe erhitzen und mit einem Korke, in den man drei Löcher gebohrt hat, verschliessen kann; durch das eine Loch geht ein Thermometer b, um die Temperatur der Flüssigkeit zu beobachten; durch das andere ein Rohr mit dem Trichter c, um aus dem Gefässe d fortdauernd Alkohol in den Kolben hineintröpfeln zu lassen; durch das dritte ein Rohr, woraus die Substanzen, welche sich verflüchtigen, entweichen. Das eine Ende dieses Rohres, welches in den Kolben geht, muss schief abgeschliffen sein, damit das, was sich in dem perpendikulären Theil bis zum Knie verdichtet, wieder in den Kolben heruntertröpfelt, und nichts mechanisch mit den Dämpfen übergerissen wird. Das andere Ende dieses Rohres, welches sehr dünn und lang sein muss, steckt man vermittelst eines Korkes in ein weiteres Glasrohr i, welches zum Erkalten der verflüchtigten Verbindungen dient. Das Rohr i nämlich geht durch einen mit Wasser gefüllten Cylinder g, dessen Boden durchbohrt ist, und worin es vermittelst eines Korkes wasserdicht eingepasst wird; das obere Ende des Rohres ragt ein wenig aus dem Wasser heraus, und das untere steht so weit unten aus dem Cylinder heraus, dass es bis auf den Boden der grössten Flasche r geht, in welcher man das Uebergegangene auffangen will. Das Gestell, worauf der Cylinder steht, muss doppelt so hoch sein, als die Höhe dieser Flasche beträgt,

damit man die Flasche r, wenn sie sich gefüllt hat, bequem fortnehmen kann. Man stellt sie auf kleine Brettchen, und zwar zuerst so hoch, dass das Rohr bis nahe auf ihren Boden geht, und nimmt von Zeit zu Zeit, so wie die untergegangene Flüssigkeit zunimmt, ein Brettchen weg. In den Cylinder g stellt man ein Rohr o, welches oben mit einem

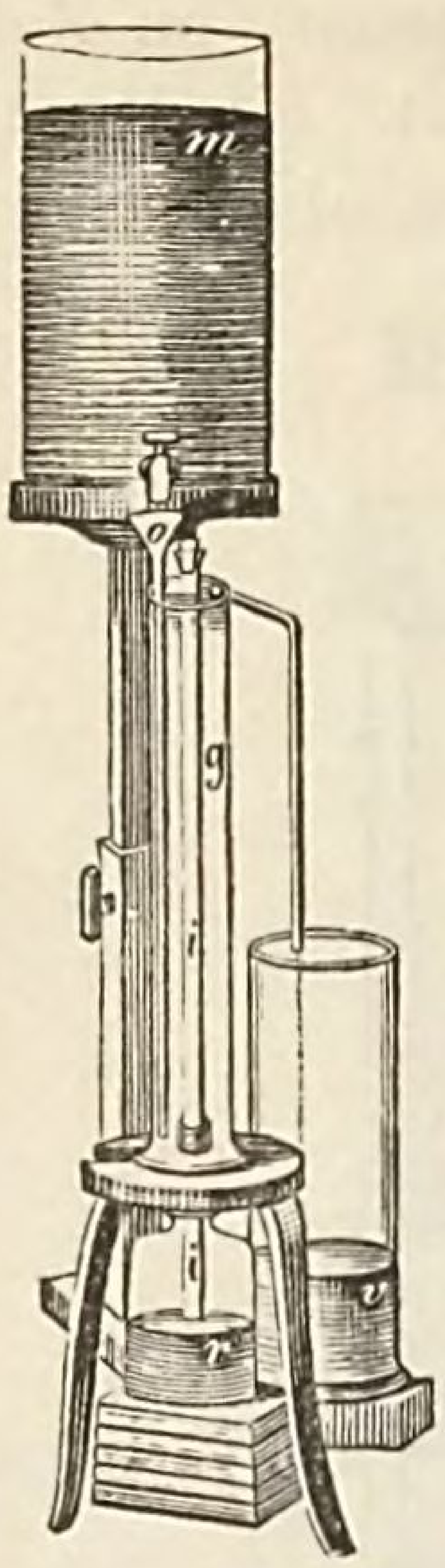


Trichter versehen ist, hinein, in welchen man aus dem mit kaltem Wasser gefüllten Gefäss m Wasser hineinfliessen lässt; dieses Wasser fliesst unten auf den Boden und drängt das oben im Cylinder befindliche Wasser in die Höhe, welches durch ein Rohr in das Gefäss o abfliesst. Es fliesst also das kalte Wasser den von oben in das Rohr einströmenden flüchtigen Substanzen entgegen und erkaltet sie so vollständig, dass bei der Destillation von sehr flüchtigen Substanzen, z. B. Aether oder Schwefelkohlenstoff, fast gar kein Verlust stattfindet. Je nachdem das Zuströmen des kalten Wassers langsamer oder geschwinder stattfinden soll, öffnet man den Hahn des Gefässes m mehr oder weniger. Will man flüchtige Substanzen aus einem Gefäss in ein anderes giessen, so verschliesst man es durch einen Kork mit einem weiten, langen Rohre, welches nur ein wenig in den Kork hineingeht. Dieses Rohr steckt man in das andere Gefäss hinein, drückt den Hals desselben auf den Kork und kehrt sie alsdann beide rasch um.



Will man flüchtige Substanzen durch eine Destillation reinigen, z. B. den rohen Aether, so schüttet man ihn auf die angeführte Weise

in einen Kolben, welchen man in eine Schale mit Wasser stellt, auf deren Boden man einen Triangel von Eisen legt, damit der Kolben den Boden der Schale nicht berührt, weil dadurch ein Stossen entsteht. Den Kolben verschliesst man sogleich mit dem Rohre, welches mit dem nebengezeichneten Abkühlungsapparat in Verbindung steht. Will man die Temperatur bei dieser Destillation beobachten, so kann man in den Kork noch ein Loch einbohren und ein Thermometer einstecken. Die Schale erwärmt man mit einer Spirituslampe.



In den Kolben a (S. 395) giesst man zuerst wasserfreien Alkohol und nachher die verdünnte Schwefelsäure, indem man den Alkohol in eine wirbelnde Bewegung bringt, um das zu starke Erhitzen der Flüssigkeit an einzelnen Punkten zu verhüten, in einem dünnen Strahl hinein; die Temperatur der Flüssigkeit steigt bis 120°. Zu 100 Theilen Schwefelsäure, welche schon 18,5 Theile Wasser enthalten, setzt man 20 Theile Wasser, also etwas mehr, als schon darin enthalten ist, und auf 100 Theile konzentrirte Schwefelsäure nimmt man 50 Theile wasserfreien Alkohol. Die Flüssigkeit erwärmt man so lange, bis ihr Kochpunkt 140° beträgt, und bemerkt dann, indem man einen Streifen an zwei entgegengesetzten Seiten des Kolbens anklebt, den Stand der Flüssigkeit. Man lässt dann den Alkohol aus dem Gefässe d zufliessen und regulirt das Zuströmen so, dass der Kochpunkt der Flüssigkeit sich nicht verändert, indem man, wenn die Temperatur unter 140° sinkt, weniger, wenn die Temperatur steigt, mehr Alkohol zufliessen lässt. Bestimmt man, wenn man 6 Unzen Schwefelsäure, $1\frac{1}{5}$ Unzen Wasser und 3 Unzen Alkohol genommen hat, jedes Mal, sobald 2 Unzen übergegangen sind, das spezifische Gewicht des Uebergegangenen, so ist das der ersten beiden Unzen 0,780, das der beiden folgenden 0,788, und so nimmt es allmählich zu bis 0,798, welches gewöhnlich schon bei der neunten oder zehnten Unze eintrifft, und nachher bleibt es konstant. Das geringere spezifische Gewicht der ersteren Unzen rührt davon her, dass die Schwefelsäure noch etwas mehr Wasser aufnimmt. Dieses konstante spezifische Gewicht ist fast genau das des angewandten Alkohols. Leitet man die Operation auf die angeführte Weise, so kann man so viel Alkohol in Aether umändern, als man will, indem die Schwefelsäure sich nicht verändert, und nur so viel von derselben fortgeht, als mit den Aetherdämpfen sich verflüchtigt oder durch die dem Alkohol beigemengten fremden Bestandtheile zersetzt wird.

Die übergegangene Flüssigkeit besteht aus zwei Schichten, wovon die obere Aether ist, welcher etwas Alkohol und Wasser, und die untere Wasser ist, welches Alkohol und etwas Aether aufgelöst enthält; sie beträgt dem Gewichte nach gerade so viel, wie der angewandte Alkohol, wenn man sorgfältig verhütet, dass sich nichts in der Luft verflüchtigt. Wenn man das Uebergegangene in einen Kolben giesst und in einem Wasserbade der Destillation, wie ich vorher angeführt habe, unterwirft, so kann die Temperatur bis 80° steigen, und man behält wasserhaltigen Alkohol zurück, dessen Gehalt an Alkohol man aus dem spezifischen Gewichte bestimmt; zu dem übergegangenen Aether, dessen Gewicht man bestimmt, setzt man eine geringe Quantität Wasser, welches dem Aether den Alkohol entzieht, destillirt noch einmal und bestimmt gleichfalls den Alkoholgehalt der zurückgebliebenen Flüssigkeit. Nach einer Untersuchung bestand die übergegangene Flüssigkeit, welche in ziemlich grosser Menge angewandt worden, aus:

65 pCt. Aether,
18 „ Alkohol,
17 „ Wasser.

Man ersieht leicht aus der Zusammenstellung des Apparates, dass, wenn man auf einmal rasch Alkohol zuströmen lässt, Alkoholdämpfe übergehen, ohne mit der Schwefelsäure in Berührung zu kommen, und umgekehrt, dass, wenn man weniger zutröpfeln lässt, als übergeht, von dem in der Flüssigkeit enthaltenen Alkohol zersetzt wird, so dass also im ersteren Falle das Uebergegangene mehr Alkohol, im letzteren mehr Aether enthält. Vergleicht man die aus der Untersuchung erhaltenen Resultate mit der früher angeführten, berechneten Zerlegung des Alkohols, so musste auf 65 Aether 15,4 Wasser kommen; eine genauere Uebereinstimmung kann man nicht erwarten, da der Verlust von etwas Aether nie zu vermeiden ist, und die Untersuchung selbst nur ein annäherndes Resultat geben kann. Gute Fabrikanten erhalten von 100 Theilen Alkohol, welcher 76 pCt. Alkohol dem Gewichte nach enthält, 60 Theile Aether von 0,727;*) der Berechnung nach sollten sie 58 Theile Aether von 0,724 erhalten. Bei diesem verdünnten Alkohol ist natürlich die Quantität der wässerigen Schicht viel grösser.

Nimmt man 6 Unzen konzentrirte Schwefelsäure und 6 Unzen wasserfreien Alkohol und lässt fortdauernd Alkohol zufliessen, so haben

*) Zufolge einer neueren Benachrichtigung von Herrn Hofrath Soltmann, aus dessen Laboratorium ich die erste Mittheilung erhielt, ist dies Verhältniss zu gross; im Grossen erhält man von 100 Theilen Alkohol, welcher 82 pCt. wasserfreien Alkohol enthält, 56 Theile Aether im günstigen Falle, wobei der Alkohol, welcher mit dem Aether übergeht, in Rechnung gebracht worden ist.

die ersten 2 Unzen des übergegangenen rohen Aethers ein spezifisches Gewicht von 0,768, und das konstante spezifische Gewicht wird erst erreicht, wenn die Schwefelsäure die vorher angeführte Menge Wasser aufgenommen hat; nimmt man aber umgekehrt 3 Unzen Schwefelsäure und 2 Unzen Wasser und lässt Alkohol zutröpfeln, so bestehen die ersten überdestillirten 2 Unzen aus wässerichtem Weingeist von 0,926, welcher kaum eine Spur von Aether enthält. Die nächstfolgenden haben ein spezifisches Gewicht von 0,885. Das spezifische Gewicht nimmt ab, bis der Wassergehalt der Schwefelsäure sich zu dem bestimmten Punkte vermindert, und das Uebergegangene das spezifische Gewicht des Alkohols hat. Setzt man zu einem Gemenge von konzentrirter Schwefelsäure und Alkohol Wasser hinzu, so destillirt so lange Alkohol über, als noch in der Auflösung davon vorhanden ist. Durch einen Ueberschuss von Wasser wird also aller Alkohol von der Schwefelsäure getrennt und durch Ueberschuss von Alkohol so viel Wasser, bis die Schwefelsäure etwas mehr als doppelt so viel Wasser enthält, als in der konzentrirten Schwefelsäure enthalten ist. Setzt man zu konzentrirter Schwefelsäure wasserfreien Alkohol in Ueberschuss zu, so destillirt zuerst wasserfreier Alkohol über; erst wenn die Temperatur bis 126° steigt, fangen die ersten Spuren von Aether an sich zu zeigen. Die Aetherbildung findet am stärksten zwischen 140° bis 150° statt; bei 160° findet schon eine Zersetzung der Schwefelsäure statt, doch geht noch bis 200° Aether über. Wenn man 6 Unzen Schwefelsäure und Alkohol im Ueberschuss angewandt hat, beträgt die Quantität Aether, welche zwischen 155° und 200° übergeht, kaum $\frac{1}{4}$ Unze.

Man hat die Aetherbildung dadurch zu erklären versucht, dass die Schwefelsäure durch ihre Verwandtschaft zum Wasser die Verbindung des 1 Maasses Wasserstoffgases und $\frac{1}{2}$ Maasses Sauerstoffgases bewirke, indem sie sich mit dem gebildeten Wasser verbinde. Aus dem angeführten Versuche folgt jedoch, dass Wasser fortdauernd mit dem Aether übergehe, und es versteht sich alsdann von selbst, dass die Schwefelsäure sich mit diesem Wasser eher verbindet, als dass sie den im Alkohol enthaltenen Wasserstoff und Sauerstoff, welche durch chemische Verwandtschaft zurückgehalten werden, vereinigt, um damit eine Verbindung einzugehen, die fast bei derselben Temperatur wieder aufgehoben wird. Ferner wird der Alkohol durch andere Substanzen, z. B. durch Kali oder Natron, welche viel grössere Verwandtschaft zum Wasser haben, als die angewandte diluirte Schwefelsäure, nicht in Aether umgeändert. Man kann die konzentrirte Auflösung derselben in Alkohol bis über 140° erhitzen, so dass sie die Temperatur der Aetherbildung erreicht; das Uebergehende enthält keine Spur von Aether.

Eine erhöhte Temperatur ändert den Alkohol gleichfalls nicht in Aether um, ein Versuch, welchen man leicht anstellen kann, wenn man Alkoholdämpfe durch ein Rohr leitet, dessen Temperatur man allein bis zur Rothglühhitze erhöht.

Man hat die Aetherbildung durch die Bildung der Weinschwefelsäure, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol entsteht, zu erklären versucht; man glaubte damals, dass diese Säure aus Schwefelsäure mit Kohlenwasserstoff, in welchem auf 1 Maass Kohle 2 Maass Wasserstoff enthalten sind, bestehe. Durch genaue Untersuchungen hat sich aber ergeben, dass sie aus Schwefelsäure und Alkohol besteht,*) und dass, wenn man sie, ohne dass Schwefelsäure frei wird, destillirt, sich Alkohol bildet; z. B. wenn man schwefelweinsaures Kali mit Kalkerde mengt, so bilden sich bei einer Temperatur, welche zuletzt bis über 200° geht, schwefelsaure Salze und Alkohol, welcher nur etwas Weinöl, worauf ich später zurückkommen werde, enthält.

Aus den angeführten Thatsachen folgt also, dass Alkohol in Berührung mit Schwefelsäure bei einer Temperatur von ungefähr 140° in Aether und Wasser zerfalle. Zersetzung und Verbindungen, welche auf diese Weise hervorgebracht werden, kommen sehr häufig vor; wir wollen die Zersetzung und Verbindung durch Kontakt nennen. Das schönste Beispiel bietet das oxydirte Wasser dar; die geringste Spur von Mangansuperoxyd, von Gold, von Silber und anderen Substanzen bringt ein Zerfallen der Verbindung in Wasser und Sauerstoffgas, welches sich entwickelt, hervor, ohne dass diese Körper die mindeste Veränderung erleiden. Das Zerfallen der Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäure, die Oxydation des Alkohols, wenn er in Essigsäure umgeändert wird, das Zerfallen des Harnstoffs und des Wassers in Kohlensäure und Ammoniak gehören hierher. Für sich erleiden diese Substanzen keine Veränderung, aber durch den Zusatz einer sehr geringen Menge Ferment, welches dabei die Kontaktsubstanz ist, und bei einer bestimmten Temperatur, findet diese sogleich statt. Die Umänderung der Stärke in Stärkezucker, wenn man Stärke mit Wasser und Schwefelsäure kocht, ist der Aetherbildung ganz ähnlich, nur dass umgekehrt bei dieser Zuckerbildung Wasser zerlegt wird, und die Bestandtheile desselben sich mit denen der Stärke zu einer neuen Verbindung vereinigen. Werden Verbindungen von Aether mit Säuren, z. B. Essigäther, mit Kaliauflösung behandelt, so bildet sich essigsaures Kali und Alkohol, so dass also hier das Entgegengesetzte stattfindet, wie mit der Schwefelsäure.

*) Liebig und Wöhler in den Annalen der Physik und Chemie, Bd. 22, S. 486. Magnus, ebendaselbst, Bd. 27, S. 367.

Setzt man dem Gewichte nach zu 4 Theilen konzentrirter Schwefelsäure 1 Theil wasserfreien Alkohol und erhitzt das Gemenge bis über 200°, so zerfällt 1 Theil des Alkohols (= 3 Maass Wasserstoffgas, 1 Maass Kohlenstoffgas und $\frac{1}{2}$ Mass Sauerstoffgas) so, dass sich 1 Maass Wasserstoffgas mit $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas zu Wasser verbindet, und 1 Maass Kohlenstoffgas mit 2 Maass Wasserstoffgas zu einer eigenthümlichen Verbindung, welche man, weil sie sich mit dem Chlor zu einem ölähnlichen Körper vereinigt, ölbildendes Gas genannt hat; ein anderer Theil des Alkohols wird so zersetzt, dass sich der Wasserstoff theils mit dem Sauerstoff desselben verbindet, theils mit einem Antheil Sauerstoff der Schwefelsäure zu Wasser vereinigt, indem sich Kohle ausscheidet und sich schweflichte Säure bildet. Die Darstellung des ölbildenden Gases kann man daher gut in einem Kolben studiren, welcher mit einer Vorlage versehen ist, aus der eine Röhre unter einen über Wasser stehenden Cylinder führt. In der Vorlage verdichtet sich während der Entwickelung des Kohlenwasserstoffs fortdauernd Wasser, worin ein ölartiger Körper, das Weinöl, zu Boden sinkt, welcher aus einer Verbindung von Kohlenwasserstoff, Schwefelsäure und Wasser besteht. In dem Cylinder fängt man das Gas auf; von der schweflichten Säure wird es gewöhnlich schon beim Durchstreichen durchs Wasser, welches davon eine grosse Menge aufnehmen kann, gereinigt.

Da fortdauernd Kohlenwasserstoff und Wasser sich zugleich entwickeln, ist es hier natürlich ebenso wenig wie beim Aether die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, welche diese Zersetzung des Alkohols bewirkt, sondern die Schwefelsäure bewirkt hier nur durch Kontakt ein Zerfallen des Alkohols in Kohlenwasserstoff und Wasser.

Hierüber äussert sich Berzelius im vorstehend angegebenen Auszug:

Dass wir sie (nämlich die Zerlegung eines chemischen Körpers durch einen anderen, der unverändert bleibt) nun als solches erkennen, verdanken wir Mitscherlichs geistreichen Untersuchungen über die Aetherbildung, auf deren Einzelheiten ich später zurückkomme und die ich hier nur insoweit berühre, als sie das Prinzip betreffen. Unter den vielen Vermuthungen, die man zur Erklärung der durch den Einfluss der Schwefelsäure vor sich gehenden Umwandlung des Alkohols in Aether aufgestellt hat, nahm man bekanntlich auch an, dass die Begierde dieser Säure zum Wasser die Aetherbildung in der Art einleite, dass die Säure dem Alkohol, als einer Verbindung aus 1 Atom Aetherin, $C^4 H^8$, und 2 Atomen Wasser, das eine Wasseratom entzöge, und die Verbindung $C^4 H^8$ nun mit dem anderen Atom Aether bildete. Diese Erklärung ist einfach, schön und ganz übereinstimmend mit unserer Erfahrung von dem durch Verwandtschaft bedingten chemischen Einfluss der Körper aufeinander. Ein Umstand jedoch blieb eine Undeutlichkeit, nämlich, warum nicht andere Körper, die nicht sauer sind und Wasser binden, dieselbe Erscheinung hervorbringen könnten.

Kali und Natron, Chlorcalcium, wasserfreie Kalkerde und andere müssten, wenn es der Verwandtschaftsgrad zum Wasser wäre, welcher die Umsetzung der Bestandtheile des Alkohols veranlasste, Aether hervorbringen; allein dies fand niemals statt.

Nun zeigte Mitscherlich, dass Schwefelsäure von einer gewissen Verdünnung und Temperatur die Eigenschaft besitzt, den Alkohol, der in solcher Proportion in dieselbe geleitet wird, dass die dadurch entstehende Abkühlung gerade den durch das Erhitzen hinzukommenden Wärmezuschuss aufnimmt, in Aether und Wasser zu verwandeln, welche, da diese Temperatur weit höher ist als der Siedepunkt des Wassers, von dem Gemische zusammen abdestilliren, und deren Gewicht zusammen, wenn die Abkühlung des Destillats vollständig war, ebenso viel beträgt als das des angewandten Alkohols. Die Bereitungsmethode selbst, sowie auch das gleichzeitige Uebergehen von Wasser mit dem Aether, waren zwar schon vor Mitscherlichs Versuchen bekannt; allein die Schlüsse, zu welchen dieselbe führte, hatte Niemand vor ihm eingesehen. Er zeigte nun, dass bei dieser Temperatur die Schwefelsäure auf den Alkohol dieselbe Kraft ausübte, wie die Alkalien auf das Wasserstoffsuperoxyd; denn durch eine Affinität zum Wasser war sie nicht zu erklären, da das Wasser mit dem Aether wegging, und dies führte ihn wiederum zu dem Schluss, dass die Wirkung der Schwefelsäure und des Diastas auf Stärke bei der Umwandlung der letzteren in Zucker von derselben Natur sei.

Weiter sagt Berzelius im Jahresb. 1845, S. 540:

Bei der Untersuchung, welche Mitscherlich über die Bereitung des Aethers mit Schwefelsäure ausführte, zeigte derselbe, dass die Bildung des Aethers eine Folge des katalytischen Einflusses der Säure ist, und dass die Bereitung so eingerichtet werden kann, dass das Wasser und der Aether, welche durch diesen Einfluss gleichzeitig gebildet werden, auf einmal von der Säure abdestillirt werden können. Liebig, welcher in der Bildung des Aethers rein chemische Verwandtschaftsverhältnisse annimmt, wandte dagegen ein, dass, wenn der Versuch, welchen Mitscherlich anstellte, auch mit wasserfreiem Alkohol glücke, er doch nicht mit einem wasserhaltigen Alkohol gelänge, indem dessen Wassergehalt in der Säure zurückbleiben würde, so dass sich der Siedepunkt derselben zuletzt unter die Temperatur erniedrige, welche für die Aetherbildung erforderlich wäre. Mitscherlich beantwortete diesen Einwand mit dem im Jahresbericht 1843, S. 488, angeführten Versuche, dass sich auf ganz ähnliche Weise 80 procentiger Alkohol in Elaylgas und in Wasser verwandelt durch Anwendung einer Schwefelsäure, die nicht stärker verdünnt worden war, als dass ihr Siedepunkt $+ 160°$ ist.

Da sich inzwischen diese Bereitungsmethode des Aethers als die vortheilhafteste herausgestellt hat, so bemühte sich Fownes, ausführlicher zu prüfen, ob Liebigs Ansicht begründet sei, und derselbe hat nach der von diesem getadelten Methode eine Aetherbereitung mit Alkohol von 0,836 spezifischem Gewicht angestellt und gefunden, dass es leicht ist, eine fortfahrende Aetherbildung zu unterhalten, die er 15 Stunden lang fortdauern liess und bei welcher er Aether und Wasser bekam, wie sie nach Mitscherlichs Angabe erhalten werden mussten, und die zurückgebliebene Säure, wiewohl sie geschwärzt war, hatte ihre ätherbildende Kraft nicht verloren.

40.

Analysen kohlenstoffhaltiger Verbindungen

(Aetheroxalsäure und Aetheroxamid, Jodätherid, Harnsäure, Hippursäure und Naphthalin).

Pogg. Ann. 33, 1834, S. 331—336; ein Auszug in B. J. 1836, S. 363—364 u. S. 372.

Bei der Abfassung meines Lehrbuchs habe ich, wenn ich ungewiss war oder wenn ich mir eigene Erfahrungen habe verschaffen wollen, einige Untersuchungen angestellt, wovon ich die Resultate aufgenommen habe, ohne das Einzelne der Versuche, insbesondere die Zahlenwerthe, anzuführen, welches ausser dem Plan des Lehrbuchs liegt. Ich hoffe dieses in eigenen Abhandlungen nachzuholen; von einigen Untersuchungen werde ich jedoch von Zeit zu Zeit bloss die Zahlen angeben, da ich, was mir sonst von Wichtigkeit schien, im Lehrbuche angeführt habe. Bei der Abfassung des ersten Artikels für das Lehrbuch habe ich von älteren Versuchen die von Bauhof über den Oxaläther benutzt; die neueren Versuche über die Gegenstände dieser und der anderen Artikel sind zu bekannt, als dass ich sie zu erwähnen brauche. Ich will nur anführen, dass in Geigers Handbuch (S. 984) sich schon eine Notiz von Liebig über die Zusammensetzung der Harnsäure findet, welche vor der Abfassung dieses Artikels in meinem Lehrbuche gedruckt ist und womit das Resultat meiner Analyse übereinstimmt.

Aetheroxalsäure und Aetheroxamid.

Aetheroxalsaures Kali. 1,4635 g ätheroxalsaures gab geglüht 0,6560 g kohlensaures Kali, und 3,6755 g gab 1,6385 g; nach dem ersten Versuch ist daher in 100 Theilen 30,56, nach dem zweiten 30,26 Kali, nach dem Mittel von beiden 30,41 enthalten. Das Salz war in einem Bade von kochendem Wasser getrocknet.

1,200 g ätheroxalsaures Kali längere Zeit hindurch bei 100° durch einen Strom trockener Luft ausgetrocknet, verloren 0,002 g an Gewicht; das Salz enthält folglich kein Krystallisationswasser.

0,613 g von diesem getrockneten Salze wurde mit Kupferoxyd verbrannt und gab 0,6175 g Kohlensäure, worin 0,17089 g Kohle und 0,1665 g Wasser, worin 0,01846 g Wasserstoff enthalten ist. 100 Theile gaben nach diesem Versuch 27,88 Kohlenstoff und 3,01 Wasserstoff. Ausserdem ist Kohlensäure beim Kali zurückgeblieben; wenn das Kupferoxyd durchaus nicht zersetzend auf das kohlensaure Kali einwirkt, beträgt diese auf 30,41 Theile kohlensaures Kali 9,70 Theile, das Kupfer-

oxyd treibt jedoch ungefähr ein Viertel der Kohlensäure aus dem kohlensauren Kali aus; man hat daher noch den Kohlenstoff von 7,28 Theilen Kohlensäure, nämlich 2,02 Theile zu dem schon erhaltenen hinzuzurechnen. Das Salz enthält also 30,90 pCt. Kohlenstoff.

Nach diesen Versuchen ist das einfachste Verhältniss für die Zusammenstellung des Salzes:

8C	=	31,16	Kohlenstoff
10H	=	3,17	Wasserstoff
7O	=	35,65	Sauerstoff
KO	=	30,02	Kaliumoxyd.

Das Salz ist also neutrales ätheroxalsaures Kali ohne Krystallisationswasser, $4C\,10H\,O\dddot{C} + \dot{K}\dddot{C}$.

1,8805 g ätheroxalsaures Kali mit einem Ueberschuss von Kali gekocht, wurde vollständig zerlegt, indem Alkohol und oxalsaures Kali sich bildeten. Die Flüssigkeit wurde genau neutralisirt, mit Chlorcalcium gefällt, und der erhaltene oxalsaure Kalk wurde durch Glühen in kohlensaure Kalkerde verwandelt; diese wog 1,188 g. Es war also 0,8882 g Oxalsäure gebildet worden. 100 Theile ätheroxalsaures Kali gaben also durch Kali zersetzt 47,23 Theile Oxalsäure; nach der angeführten Zusammensetzung hätte man 46,12 erhalten sollen. Durch diesen Versuch, obgleich er nicht denselben Grad von Gewissheit giebt, wie die Elementaranalyse, wird die angeführte Zusammensetzung bestätigt.

Andere Salze, bei welchen die Kohle besser zu bestimmen ist, z. B. das Kupfersalz, konnten, weil sie sich so leicht zerlegen, zur Analyse nicht angewandt werden.

Aetheroxamid. 0,503 g Aetheroxamid mit Kupferoxyd verbrannt, gab 0,276 g Wasser, und wieder 0,503 g 0,2765 g Wasser, $0{,}372\frac{2}{3}$ g gab 0,1965 g Wasser; es folgt, so wie aus dem Kohlenstoffgehalt, welchen ich gleichfalls bestimmt habe, daraus, dass durch einen Druck- oder Schreibfehler in der zweiten Analyse*) von Dumas statt 0,6 0,5 zu lesen ist. Da bei der zweiten Analyse von Dumas sonst nichts zu bemerken ist, so führe ich über die Zusammensetzung dieses Körpers keine weiteren Versuche an; er besteht aus:

8 Maass Kohlenstoffgas, 14 Maass Wasserstoffgas,
2 „ Stickstoffgas, 6 „ Sauerstoffgas

oder aus:

neutrales ätheroxalsaures Ammoniak	=	4C 10H 1O + 4C 6O + 2N 6H
Wasser . . .		1O + 2H
		8C 14H 2N 6O**)

*) Pogg. Ann., Bd. 31, S. 649.

**) Hiernach ist die Angabe Pogg. Ann., Bd. 32, S. 666, Z. 11 zu korrigiren.

Da diese Substanz sich zur Aetheroxalsäure wie das Oxamid zur Oxalsäure verhält, so habe ich ihr den Namen Aetheroxamid statt Oxamethan gegeben.

Jodätherid (Jodoform).

Die Auffindung von Wasserstoffgas in dieser Substanz durch Dumas hat mich veranlasst, da man, wenn man diese Substanz durch eine erhöhte Temperatur oder durch Metalle zerlegt, entweder gar kein oder doch so wenig Wasserstoffgas erhält, dass es zur Zusammensetzung der Substanz nicht wesentlich zu gehören scheint, die Bestimmung des Wasserstoffgehalts zu wiederholen.

2,491 g Jodätherid, welches bei 100° in einem Bad von kochendem Wasser durch einen trocknen Luftstrom längere Zeit getrocknet worden war, gab, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,059 g Wasser, worin 0,00654 g Wasserstoff, also 0,222 pCt., enthalten sind. Der Jod- und Kohlenstoffgehalt sind durch Versuche von Sérullas und Dumas bestimmt. Die Verbindung enthält danach:

$$
\begin{aligned}
3\,J &= 96{,}63 \\
1\,C &= 3{,}12 \\
1\,H &= 0{,}25.
\end{aligned}
$$

Sie ist gleichfalls so von Dumas zusammengesetzt gefunden; sie ist gebildet durch eine Verbindung von 4 Maass Jodgas und 1 Maass Aetheringas (ölbildendes Gas), aus welcher Verbindung 1 Maass Jodgas und 1 Maass Wasserstoffgas sich ausgeschieden haben. Den Namen für Verbindungen dieser Art habe ich in meinem Lehrbuch so gebildet, dass ich dem elektro-positiven Bestandtheil die Endigung id angehängt habe; Dumas hat diesen Körper, welcher vorher unter dem Namen Jodkohlenstoff bekannt war, Jodoform genannt.

Harnsäure.

1,6015 g Harnsäure, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 2,073 g Kohlensäure, worin 0,5737 g Kohlenstoff und 0,3435 g Wasser, worin 0,038094 g Wasserstoff enthalten sind; 0,500 g gaben $143\frac{1}{2}$ ccm Stickstoffgas bei 757,9 mm korr. Barometerstand und $11\frac{1}{2}$ ° C., oder 0,173 g; 100 Theile Harnsäure bestehen nach diesen Untersuchungen aus:

35,82 Kohlenstoff,
2,38 Wasserstoff,
34,60 Stickstoff,
27,20 Sauerstoff.

Das einfachste Verhältniss für die Zusammensetzung ist daher:

5 C = 36,00 Kohlenstoff,
4 H = 2,36 Wasserstoff,
4 N = 33,37 Stickstoff,
3 O = 28,27 Sauerstoff.

Urinsäure (Hippursäure).

0,663 g gab 1,425 g Kohlensäure, worin 0,402 g Kohlenstoff und 0,2975 g Wasser, worin 0,0330 g Wasserstoff enthalten sind. 0,502 g gaben 33 ccm Stickstoffgas bei 766,7 mm korr. Barometerstand und von 12° C., oder 0,040 g Stickstoff; danach sind in 100 Theilen Urinsäure enthalten:

60,63 Kohlenstoff,
4,98 Wasserstoff,
7,90 Stickstoff,
26,49 Sauerstoff.

Das einfachste Verhältniss für die Zusammensetzung der Urinsäure ist daher:

18 C = 60,76 Kohlenstoff,
18 H = 4,92 Wasserstoff,
2 N = 7,82 Stickstoff,
6 O = 26,50 Sauerstoff,

Naphthalin.

0,430 g gab 1,4655 g Kohlensäure, worin 0,40558 g Kohlenstoff und 0,743 g Wasser, worin 0,0824 g Wasserstoff enthalten ist; danach sind in 100 Theilen Naphthalin 94,34 Kohlenstoff und 6,26 Wasserstoff enthalten. 0,574 g Naphthalin gaben 0,323 g Wasser, worin 0,03567 g Wasserstoff enthalten ist; danach sind in 100 Theilen 6,25 Wasserstoff enthalten. 0,5905 g Naphthalin gaben 2,0145 g Kohlensäure, worin 0,4575 g Kohlenstoff und 0,3315 g Wasser, worin 0,36763 g Wasserstoff enthalten sind, danach ist in 100 Theilen Naphthalin 6,225 Wasserstoff und 94,44 Kohlenstoff enthalten. Da man den in der Analyse erhaltenen Ueberschuss auf die erhaltene Menge Wasser und Kohlensäure vertheilen muss, so ist das einfachste Verhältniss für die Zusammensetzung des Naphthalins:

5 Maass Kohlenstoff = 93,88
4 Maass Wasserstoff = 6,12.

Dieses ist genau die Zusammensetzung, welche die Analysen von Faraday und Laurent gegeben haben.

41.

Auszüge aus Vorträgen über Geologie.

Einiges über Bildung der Erdoberfläche und über Entstehung der Vulkane.

(Diese Vorträge wurden im Anschluss an Vorträge über Chemie im Jahre 1834 vor einem ausgewählten Zuhörerkreise unter Theilnahme des späteren Königs Friedrich Wilhelm IV., A. v. Humboldts u. s. w. gehalten.)

... Die ellipsoidische Form der Erde kann nur dadurch entstanden sein, dass sie flüssig war, und der flüssige Zustand kann nur durch eine erhöhte Temperatur hervorgebracht sein, da wir keine Substanz kennen, welche die Bestandtheile der Erdoberfläche auflösen konnte, und noch weniger eine solche als vorhanden nachgewiesen werden kann.

Die Erde würde sich demnach einstmals in demselben Zustande befunden haben, wie jetzt die Sonne; die Temperatur der Sonne muss höher sein, als die des Fokus eines Brennspiegels, in welchem man die Sonnenstrahlen sammelt, da nur ein warmer Körper dem weniger warmen Wärme zustrahlen kann, sie ist also höher wie irgend eine Temperatur, die wir künstlich hervorbringen können. Gold z. B. würde auf der Sonne luftförmig sein, sowie viele Schwefelmetalle. Eine grosse heisse Kugel, indem sie von ihrer Oberfläche Wärme abgiebt, erkaltet langsamer wie eine kleine, daher die jetzige niedrige Temperatur der Erde; der Mond mag eine noch niedrigere haben, der Mars dagegen beinahe die Temperatur der Erde.

Die Temperatur einer von der Oberfläche aus erkaltenden festen Kugel ist auf der Oberfläche am niedrigsten, und je mehr man sich dem Mittelpunkt nähert, um so höher steigt sie, weil die Wärme nur allmählich der Oberfläche wieder zugeführt wird. Durch genaue Versuche in Gruben findet man, dass die Temperatur der Erde ungefähr um 1° für jede 100 Fuss zunimmt; bei einer Tiefe von 4 Meilen (= 96 000 Fuss) würde die Temperatur demnach 960° betragen. Schon bei dieser Temperatur schmilzt der Granit und schmelzen die Massen, von denen man nachweisen kann, dass sie tiefer als der Granit liegen und flüssig diesen und die anderen Gebirge durchbrochen haben.

Die Mineralien, welche in den durch erhöhte Temperatur flüssig gewesenen Gebirgen vorkommen, kann man, wenn man die Bestandtheile, welche durch die Untersuchung darin aufgefunden sind, in demselben Verhältniss zusammenschmilzt, künstlich mit denselben Eigenschaften, derselben Härte nämlich und in derselben Krystallform, wie die natürlichen darstellen. Feldspath, Glimmer, Augit, Olivin, Eisenoxyd,

Magneteisenstein, Zinkblende, Bleiglanz und viele andere sind absichtlich oder gelegentlich künstlich dargestellt worden; nur durch eine erhöhte Temperatur gelingt die Darstellung von Feldspath, Glimmer, Augit, Olivin und ähnlichen kieselsauren Verbindungen.

Bei einer Temperatur, wobei der Granit flüssig ist, waren Wasser, Kochsalz, viele Schwefelmetalle nur luftförmig vorhanden und machten die Bestandtheile der Atmosphäre aus, deren Druck dadurch mehr als 1000 Mal grösser wie der jetzige war, womit auch die Dichtigkeit der den festwerdenden Granit berührenden Theile der Atmosphäre im Verhältniss stand.

In den Granitgebirgen beobachten wir sehr gewöhnlich, dass flüssiger Granit den festen durchbricht, es ist daher sehr wahrscheinlich, dass der feste leichter als der flüssige ist. Beim Festwerden der Erdrinde fanden daher ähnliche Erscheinungen statt, wie jetzt noch an den Polen beim Festwerden des Wassers. Granitberge haben in der flüssigen Masse geschwommen, und nach und nach ist die äussere Schicht der Erde erst fest geworden; die Temperatur der äusseren Rinde der Erde war schon bis wenigstens 80° gesunken, als noch flüssige Granitmassen von unten heraufkamen.

Die Zerstörung des festen Granits hat unstreitig früher wie jetzt mit der chemischen Zersetzung des Feldspaths begonnen und wurde durch die Temperatur des Wassers begünstigt; der Thon, worin sich der Feldspath umändert, wird leicht von strömendem Wasser weggeführt, der Zusammenhang des Gesteins wird dadurch aufgehoben, und Glimmer und Quarz werden leicht weiter geführt, zerrieben und in ruhigem Wasser abgesetzt.

Noch jetzt fällt in Cayenne $5\frac{1}{2}$ Mal mehr Regen als wie bei uns. Für die frühere hohe Temperatur der Erde würde bei dem jetzigen täglichen Temperaturwechsel an einem Tage wenigstens 10 Mal mehr Regen gefallen sein als jetzt in einem Jahre, und Stürme mögen dadurch auf der Erde entstanden sein, wie aus den Veränderungen der Sonnenflecke zu schliessen, noch jetzt auf der Sonne stattfinden.

Nur die Erdtheile, welche der Luft und dem herunterfallenden und strömenden Wasser ausgesetzt sind, wurden zertrümmert. Schwer ist es anzugeben, wann diese Zertrümmerung begann, da wahrscheinlich die Erde, nachdem der Wasserdampf der Atmosphäre sich verdichtete, mit Wasser bedeckt war und lange bedeckt blieb; denn würde die Erde bis 300° sich erwärmen, so würde das Wasser die höchsten Berggipfel bedecken, da es sich viel stärker durch die Wärme ausdehnt, als die festen Bestandtheile der Erde. Da man in den ältesten Bildungen, welche durch zertrümmerten Gneus oder Granit entstanden sind, Ueberreste organischer Wesen findet, die bei einer Temperatur, wobei das

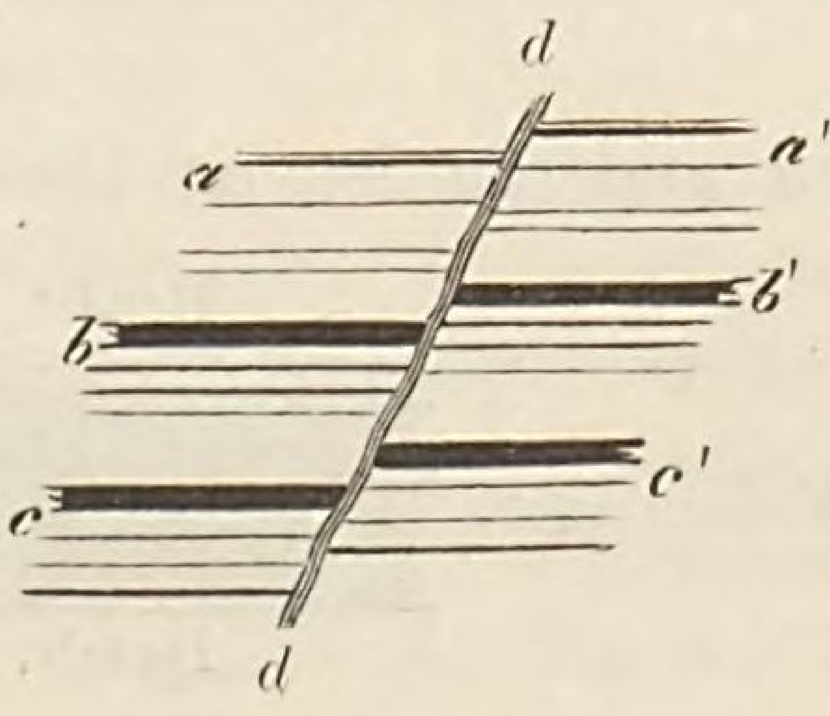
Eiweiss gerinnt (80 °), nicht leben können, so müssen wir annehmen, dass erst, wie schon die Erde bis zu dieser Temperatur erkaltet war, die Wasserabsätze, welche wir für die ersten ansehen, angefangen haben. . . .

Ebenso wie den Granit und den Gneus, so hat von unten Granit, Diorit und Porphyr das Uebergangsgebirge durchbrochen. In die Spalten von Grauwacke mit Quarzlagern ist an der Rosstrappe Granit eingedrungen; da das Quarzlager vom Granit durchbrochen wird, so war dieses Lager und die Grauwacke vor dem Granit vorhanden. Zwischen dem Brocken und der Rosstrappe kommt eine grosse Anzahl von Gängen vor, welche durch den Kalkstein, die Grauwacke und den Thonschiefer hindurchgehen. In der Nähe von Klausthal durchbricht Diorit ein Kalk- und Rotheisensteinlager; der geschmolzene Kalkstein hat sich mit dem zähflüssigen Grünstein gemengt, als wenn man Oel mit Wasser schüttelt, und hat sich in der Grünsteinmasse beim Erstarren in Kugeln mit krystallinischem Gefüge ausgesondert (Blatterstein); der Rotheisenstein ist geschmolzen worden und hat sich krystallinisch beim Erkalten ausgesondert. Am Wege von Wetzlar nach Dillenburg sieht man eine Grünsteinwand entblösst; im Grünstein ist ungeschmolzener Thonschiefer, welcher aber stark gebogen und zerknickt ist, eingeschlossen. So findet man manchmal das Uebergangsgebirge, selbst Kalkstein in Berührung mit dem eindringenden Granit, z. B. in Mühlenthal auf dem Harz, unverändert, manchmal den Kalkstein in Marmor umgeändert. Der Granit, welcher das Zinnerz von Geier in Sachsen enthält und den Gneus durchbrochen hat, enthält grosse eckige Bruchstücke von Gneus, die bei dem Herauskommen des Granits zertrümmert wurden, eingeschlossen; ein Beweis, dass der Gneus schon vorhanden war, als der Granit heraufkam; kleine Bruchstücke sind verändert worden, grosse sind unverändert geblieben.

Der Porphyr scheint später heraufgekommen zu sein, als der durchbrechende Granit, welcher durch seine Armuth an Glimmer sich vom älteren Granit unterscheidet und dem Porphyr nähert; doch finden wir durchbrechenden Porphyr in der Mitte der Uebergangsgebirgsbildung, z. B. bei Diez, wo Bruchstücke vom benachbarten Porphyrberge in den Lagern des Uebergangsgebirges vorkommen, — ein Beweis, dass nach dem Hervorkommen des Porphyrs sich noch Uebergangsgebirge bildete; das Durchbrechen und die Einschlüsse von Uebergangsgebirgsarten im Porphyr zeigen aber, dass schon Uebergangsgebirge vorhanden war, als er sich bildete. Ebenso kommen Einschlüsse von Gneus in dem Porphyr von Freiberg sehr häufig vor. Einige Porphyre durchbrechen die Steinkohlenlager, wodurch diese ebenso verändert worden sind, wie durch eine hohe Temperatur; auf anderen liegen dieselben Steinkohlenlager, wie dieses bei Waldenburg der Fall ist. . . .

Die Hebungen und Senkungen, auf welche uns die grossen Revolutionen der Erdoberfläche führen, haben unbezweifelt langsam stattgefunden, wenn nicht ein Zerbersten erfolgte. Eine langsame Hebung bemerkt man noch in Skandinavien, von 3 bis 5 Fuss in 100 Jahren an den nördlichen Küsten des Bothnischen Meerbusens; nach Süden nimmt sie ab. Lager von Muscheln, wie sie im benachbarten Meere vorkommen, findet man 200 Fuss über dem Spiegel desselben bei Uddevalla. Löcher, welche Muscheln des benachbarten Meeres in Felsen gebohrt haben, finden sich in verschiedenen Höhen über dem Meere bei Neapel, Palermo u. s. w. Diese Gegenden sind offenbar gehoben, da in anderen Gegenden der Stand des Meeres derselbe blieb; jene Erscheinungen können also nicht von einem Zurücktreten des Meeres herrühren. Zu den Hebungen der letzten Periode der Bildung der Erdoberfläche gehört die der Schweiz; die Gegend wo jetzt der Rigi liegt, stand mit dem Meere in Verbindung, denn die Absätze, welche dort sich bildeten und Ueberreste von Süss- und Salzwasserthieren enthalten, finden sich in einer Höhe von über 5000 Fuss. Von der Schweiz bis nach Heidelberg nimmt die Höhe, in welcher die verschiedenen Gebirgsbildungen vorkommen, allmählich ab; mithin hat auch die Hebung dorthin abgenommen. Für die ganze Oberfläche der Erde auf eine solche Weise die Hebungen verschiedener Theile derselben und die daraus erfolgten Gebirgsbildungen zu bestimmen ist eine wichtige aber schwere Aufgabe; indem man für die verschiedenen Gebirgsreihen verschiedene Erhebungszeiten zu ermitteln sich bemüht, hat man sie zu lösen versucht.

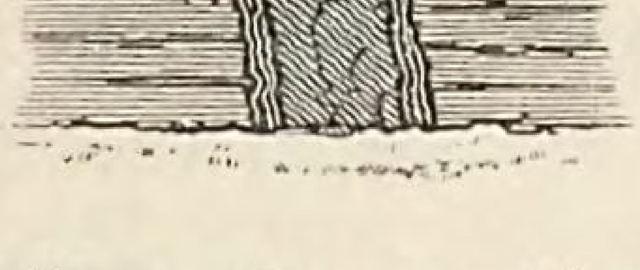
Senkungen, wie man in der Schweiz die Hebung beobachtet hat, sind schwerer nachzuweisen, obwohl an vielen Stellen der Meeresboden aus Felsen, Thälern und solchen Lagern (Torflagern) besteht, welche nur wenn er höher lag sich bilden konnten. In Gruben bemerkt man an einigen Stellen, dass die eine Gebirgsseite gegen die andere sich senkt; am deutlichsten ist aber die Senkung, welche man in Spalten, die sich fast in allen Gebirgen, besonders in den älteren, gebildet haben, beobachtet. In den Steinkohlenlagern trifft man, wenn man ein Lager abbaut, plötzlich eine Stelle, wo das Lager aufhört. Jenseits dieser Stelle findet man Lager von anderer Beschaffenheit oder auch ein ganz anderes Gebirge; zwischen beiden ist entweder eine leere oder eine mit Thon oder Bruchsteinen des Gebirges angefüllte Spalte, welche nach der Länge und Tiefe sich weit erstreckt. Hängen die Lager a b c über der Spalte d d herüber (bilden sie das Hangende), so findet man jenseits der Spalte dieselben

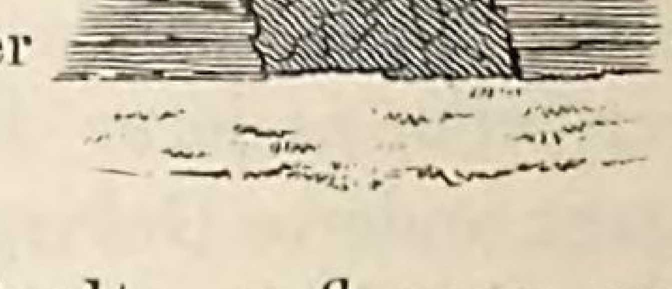


Lager oberhalb, im entgegengesetzten Fall unterhalb wieder; das überhängende Gebirge senkt sich also stets, und zwar der gebildeten Spalte zu.

Vulkanische (Basalt-) Kuppen und Bergebenen, vulkanische Krater und Lavaströme können aus denselben Gesteinen bestehen; die Verschiedenheit dieser Erscheinungen rührt von der Art her, wie die flüssige Masse durch die feste Erddecke hervordrang oder hervorgedrängt wurde.

Der Basalt, welcher unter den vulkanischen Gebirgsarten am häufigsten vorkommt, ist so fest, dass man ihn insbesondere zum Chausseebau anwendet; man hat ganze Basaltkuppen, welche auf Sandstein oder anderen Gebirgsarten gelagert waren, weggebrochen, den Basalt ins Innere des Berges verfolgt und so gefunden, dass er durch einen oder mehrere Kanäle oder Spalten das Sandsteingebirge von unten durchbrochen hat. Häufig findet man im Basalt Bruchstücke des Gebirges, welches er durchbrochen, und zwar gewöhnlich in einem Zustand, der nur durch eine hohe Temperatur hervorgebracht wird; die Sandsteinbruchstücke sind glasig geworden, der Thonschiefer ist zuweilen geschmolzen, der Kalkstein geschmolzen und körnig geworden. Im Fuldaischen, in der Eifel hat der Basalt an vielen hundert Stellen das Gebirge durchbrochen; zuweilen ist er nicht bis an die Oberfläche gekommen, so dass er erst, indem strömende Gewässer einen Theil der Gebirgsmasse weggeführt hatten, sichtbar wurde; zuweilen hat er nur kleine Kuppen gebildet; zuweilen ist er in solcher Masse herausgedrungen, dass er Flächen von mehreren Quadratmeilen einnimmt, wie z. B. unweit Karlsbad, der Vogelsberg und der Westerwald. Zuweilen ist er durch eine Spalte heraufgequollen; vor den Thoren von Kassel, auf dem Siebengebirge sieht man ihn so. Die merkwürdigste Bildung dieser Art kommt in Yorkshire und Durham in England vor. Man hat sie 35 englische Meilen weit zusammenhängend beobachtet, vielleicht ist sie 60 englische Meilen lang; sie geht durch das Kohlengebirge, den bunten Sandstein und Lias. An einigen Stellen ist sie enger, an anderen erweitert sie sich; an einigen geht der Basalt nur bis zur Oberfläche,





an anderen ist er über die Ränder der Spalte geflossen und bildet Kuppen. Wenn man den Basalt schmilzt, so verhält er sich wie Glas; er geht aus dem flüssigen zuerst in den zähen und dann in den festen



Zustand über. Sehr oft ist die flüssige Masse sehr langsam herausgekommen, so dass, wenn sie an die Oberfläche kam, sie schon sehr zähe war und hohe Kuppen und Bergabhänge bilden konnte.

In anderen Gegenden drang die flüssige Masse schnell aus der Erde hervor und floss wie ein Strom Bergabhänge und Thäler herunter; häufig zersprengte die flüssige innere Masse die schon festgewordene Decke in viele scharfkantige Stücke, welche man so häufig an den Bergabhängen liegen findet. Zuweilen begünstigt auch die Leichtflüssigkeit der Masse die Bildung eines Stroms. Die grössten vulkanischen Ströme zeigt die Auvergne. Mitten im Granitgebirge trifft man auf Thäler, deren beide Wände aus Granit bestehen, und in denen manchmal bis auf eine Länge von mehreren Meilen sich ein solcher Strom ergossen hat, in der Richtung, wie noch jetzt der Bach des Thales fliesst; das Thal war demnach in seiner Form schon vorhanden. Der Bach hat hin und wieder den vulkanischen Strom unterwaschen, so dass man häufig sieht, wie wenig hoch und breit er ist, und wie er auf dem Granitboden des Thals ruht.

Häufig finden wir, dass aus der Oeffnung, woraus die flüssige Masse hervordrang, oder in der Nähe derselben, Bruchstücke der durchbrochenen Felsarten, oder von der flüssigen Masse herausgeworfen worden sind; in einigen Gegenden findet das Ausfliessen der flüssigen Masse und das Auswerfen noch jetzt statt. An solchen Orten bemerken wir, dass es Dämpfe und zwar Wasserdämpfe sind, welche dieses Herauswerfen bewirken; und wir schliessen mit Recht, dass diese auch früher die ähnlichen Erscheinungen hervorgebracht haben.

Wenn heisser Basalt bis an ein unterirdisches fliessendes Wasser oder an einen unterirdischen Wasserbehälter drang, so wurde das Wasser dadurch erhitzt. Konnten die Wasserdämpfe nicht schnell genug entweichen, so entstand ein geringerer oder grösserer Druck, welcher so gesteigert werden konnte, dass aus der Oeffnung das Gestein, durch welches sie herausströmten, herausgeworfen wurde, und rings um die Oeffnung herum sich ein Wall von herausgeworfenen Bruchstücken bildete, inwendig aber eine Vertiefung zurückblieb; eine solche Bildung nennt man einen Krater. Das schönste Beispiel einer solchen Bildung ist der Krater von Uelmen in der Eifel, dessen Rand durch mehr oder weniger zerkleinerte Bruchstücke von Thonschiefer und Grauwacke, woraus die dortige Gegend besteht, gebildet wird, und unter denen man kaum eine Spur von geschmolzenen Bruchgesteinen bemerkt. Auf ähnliche Weise bilden sich, wenn Kohlensäuregas aus einem schlammigen Boden herausströmt, Schlammkrater. Auf der Eifel sieht man andere Krater, bei deren Bildung Wasserdämpfe von einer solchen Temperatur gewirkt haben, dass sie einen Theil des Gesteins, wodurch sie hindurch-

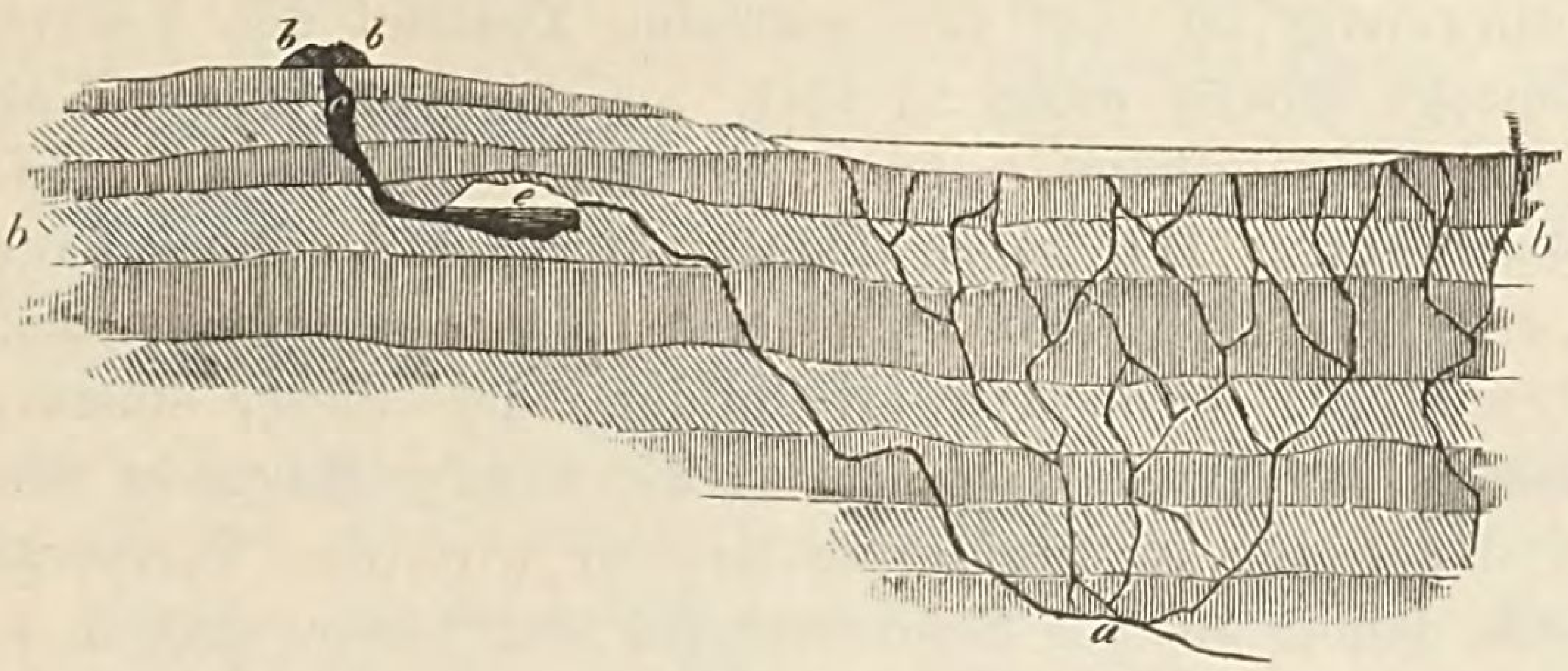
drangen, geschmolzen haben; die herausgeworfenen Massen bestehen dann aus Bruchstücken des Gebirges und geschmolzenen Gesteinen. Grossartiger werden die Erscheinungen, wenn die Wasserdämpfe sich durch die flüssige Masse hindurchdrängen mussten; diese wurde rund um die Oeffnung herum ausgeworfen, fiel als zähe, poröse Masse nieder, und die noch zähen Massen backten zusammen und bildeten die scharfen felsigen Ränder des Kraters. An manchen Stellen stieg die flüssige Masse so hoch, dass eine Stelle der Kraterwand nachgab und sie als Strom abfloss, wie beim Mosenberg in der Eifel. Das Gestein des Stromes und das des Kraterrandes ist gleich zusammengesetzt, nur enthält das letztere viele herausgeworfene Bruchstücke des durchbrochenen Gebirges (Thonschiefer) eingemengt.

Der grösste Theil dieser Bildungen hat nur sehr kurze Zeit, häufig gewiss nur einen oder einige Tage gedauert; in einigen Gegenden haben sich nach einem gewissen Zeitraume dieselben Erscheinungen wiederholt.

Diesen Erscheinungen ähnlich sind die im normalen Zustand fortdauernd thätigen Vulkane. Am Vesuv bemerkt man, wenn er in diesem Zustande sich befindet, dass ungefähr jede fünf Minuten die flüssige Lava sich hebt; die zähe konvexe Oberfläche derselben wird zersprengt und rings herum die zähe gewordene Flüssigkeit, welche intensiv glüht, herumgeworfen; zugleich verbreiten sich Wasserdämpfe, die durch die Ausdehnung, welche sie erleiden, und durch die Luft erkaltet, eine starke Wolke bilden, welche durch die glühende ausgeworfene Masse so stark erleuchtet wird, dass sie als Flamme erscheint. Man kann auf ähnliche Weise Dämpfe, welche aus einem Dampfkessel ausströmen und sich in der Luft verdichten, durch ein starkes Licht erleuchten, so dass sie als Flamme erscheinen. Der Wasserdampf ist zuweilen ganz rein; enthält er Salzsäure oder andere Bestandtheile, so sind dieses Nebenerscheinungen. Regnet es in den Krater, so wird die Oberfläche der Lava erkaltet, und die Wasserdämpfe müssen einen stärkeren Druck ausüben, um sie zu durchbrechen; die Auswürfe erfolgen langsamer, aber viel energischer.

Von der Ursache einer solchen steten Thätigkeit der Vulkane, z. B. des Vesuvs, könnte man sich folgende Vorstellung bilden: durch viele Spalten dringt, wie bei den Quellen, das Wasser tief in die Erde, bis die Temperatur derselben 1000° ist, wozu eine Tiefe von 100 000 Fuss nöthig ist; aus derjenigen Spalte, in welcher der geringste Widerstand, z. B. durch die Spalte aec, stattfindet, dringt das Wasser als Wasserdampf heraus. Trifft das Wasser auf seinem Wege Schichten von schmelzbaren Gebirgsarten an, z. B. die Schicht b bei e, so werden diese schmelzen und in den Kanal c heraufgedrängt werden; hat sich durch das Abschmelzen eine Höhle gebildet, so werden in dem oberen Raum derselben sich die Wasserdämpfe ansammeln und durch ihren

Druck die flüssige Säule c in die Höhe drücken. Beträgt die Tiefe der Spalten bis a 100 000 Fuss, so kann die Höhe der Lava, welche dadurch in die Höhe gedrückt wird, ungefähr 30 000 Fuss betragen; vermehrt sich die Masse der Dämpfe in e, so wird ein Theil durch den Kanal c in die Höhe steigen, die obere zähe Lavadecke zersprengen und einen Auswurf bewirken. Eine kleine Zeit wird vergehen, bis sich wieder grössere Mengen von Dämpfen in e ansammeln, und dann wird sich der



Auswurf wiederholen, ganz so, wie das Herauswerfen des Wassers beim Karlsbader Sprudel stattfindet, und wie man es so leicht künstlich vermittelst einfacher Apparate nachmachen kann. Je mehr Wassermassen sich entwickeln, um so mehr wird sich die ausgeworfene Masse rund um die Oeffnung herum vermehren, und in der Mitte dieser Masse selbst wird die flüssige Masse emporsteigen, die ausgeworfenen Massen zusammenschmelzen, wenn Spalten entstehen in diese hineindringen, bis die ausgeworfenen Massen eine bestimmte Höhe erreichen, und der Druck der flüssigen Masse gegen die Seitenwände des Kraters so gross wird, dass sich darin eine Oeffnung, gewöhnlich eine mehr oder weniger senkrechte Spalte, bildet, woraus dieselbe abfliessen kann. Hat sich bei e eine solche Oeffnung gebildet, und fliesst dadurch von der flüssigen Masse ein bedeutender Theil ab, so erleiden die Wasserdämpfe in c und in den Spalten nicht mehr denselben Druck; sie strömen nun durch die flüssige Masse c hindurch und reissen diese mit sich. Die Wasserdämpfe verdichten sich, wenn sie in die Luft strömen, die sogenannte Pinie bildet sich, und grosse Wassermassen fallen als Regen nieder, untermischt mit den losgerissenen Bruchstücken, wodurch Schlammströme entstehen, wie der, welcher Pompeji begrub.



Einen Aschenregen kann man leicht künstlich hervorbringen, wenn man ein starkes Gebläse oder stark zusammengedrückte Wasserdämpfe auf flüssige Schlacke blasen lässt.

Wenn auf diese Weise die den inneren Theil des Kraters füllende Masse entweder als Lavastrom abgeflossen oder als Asche ausgeblasen ist, so stürzen die Wände, denen dadurch nach innen zu die Stütze genommen ist, zusammen, und die Höhe des Vulkans vermindert sich manchmal um mehrere 100 Fuss. Nun tritt eine Zeit lang Ruhe ein, bis wiederum die Dämpfe so viel abgeschmolzen haben, dass sich der innere Kanal und der Krater bis zu einer bestimmten Höhe füllt. Die Wassermenge, welche nothwendig ist, um den normalen Zustand des Vesuvs zu erhalten, beträgt gewiss nicht so viel, als das Wasser der Karlsbader Quellen; ein Vulkan kann demnach im Innern des Landes und an der Meeresküste liegen. Die ganze Thätigkeit eines Vulkans kann darin bestehen, dass heisse Wasserdämpfe von der Masse desselben abschmelzen, einen hohen Krater durch Auswürfe bilden, dass dieser einstürzt, und das Schmelzen von Neuem beginnt; da die flüssige Masse in dem Kanal stets mit der festen in Berührung ist, so wird die Temperatur der flüssigen nie höher als der Schmelzpunkt der festen steigen und also fast ganz konstant sein. Im Vesuv mag die Temperatur nicht höher als 900° sein, und vielleicht in keinem Vulkan höher als 1000°.



Diese Erklärung, durch welche man sich von den gewöhnlichen Erscheinungen Rechenschaft geben kann, lässt sich übrigens auf alle zusammengesetzteren, welche man manchmal an Vulkanen beobachtet, anwenden; statt einer grossen Eruption kann dasselbe durch eine grosse Anzahl kleiner hervorgebracht werden; statt dass der Krater sich durch Auswürflinge bildet, kann auch die Lavamasse zwischen den Schichten seitwärts sich eindrängen, diese heben, und es kann sich ein Erhebungskrater bilden. Beim Vesuv treten besondere Umstände ein, seine Thätigkeit wird unstreitig durch das Meerwasser hervorgebracht; die flüchtigen Bestandtheile des Meerwassers, besonders das Kochsalz, verändern daher stets die Zusammensetzung der Lava, indem Natron hinzukommt und Chlorwasserstoffsäure sich entwickelt; ausserdem durchbricht er Schichten von Kalkstein und Sandstein, und häufig fallen Bruchstücke dieser Gesteine in die Lava. Wird ein Kalksteinstück sogleich wieder herausgeworfen, so bleibt es mit seinen Versteinerungen unverändert; verweilt es etwas länger darin, so schmilzt es an den Rändern zu Marmor, inwendig bleibt es unverändert; bleibt es länger darin, so schmilzt es ganz und giebt schön krystallisirten Kalkspath; bleibt es noch länger darin, so entweicht die Kohlensäure, und die Kalkerde verbindet sich mit der Lava zu vielen interessanten und schönen Mineralien, Mejonit u. s. w. Fällt ein Stückchen Sandstein hinein, so erleidet dieser ähnliche Veränderungen, er wird nicht verändert, ändert sich in ein glimmerschieferähnliches Gestein um oder verbindet sich mit der

Lava zu Feldspath, Hornblende u. s. w. Durch die Zersetzung des Kalksteins, besonders beim Einsturz des Kegels am Ende der Eruption, wird im Vesuv zuweilen so viel Kohlensäure frei, dass die Keller der benachbarten Dörfer und die Wege und die tiefliegenden Orte damit angefüllt werden (Tod des Plinius).

Erdbeben sind Erschütterungen der festen Erdrinde. Der Einsturz eines Berges, einer Grube, einer Höhle, das Sprengen einer Mine kann ein Erdbeben hervorbringen, welches auf viele Meilen bemerkbar wird. Die Einstürze und Explosionen, welche bei vulkanischen Ausbrüchen stattfinden, müssen daher auch stets Erdbeben bewirken; durch diese können sich bleibende Spalten oder Spalten für den Augenblick bilden, worin Häuser, Kirchen, ganze Strassen hineinstürzen, und die sich nachher wieder schliessen.

Folgen mehrere vulkanische Bildungen in einer Gegend aufeinander, so ist gewöhnlich die Trachytbildung die älteste, sie besteht fast aus reinem Feldspath; häufig haben sich nur einzeln stehende Kuppen gebildet, doch geht der Kuppenbildung nicht selten das Auswerfen von Trachytkugeln und Bimsstein voran, und auf dieser Bildung liegen die Trachytkuppen, von denen auch häufig Spalten in der ausgeworfenen Masse ausgefüllt werden (Siebengebirge). Der Trachyt ist wiederum durch Basalt und Klingstein durchbrochen. Im Basalt kann man oft Olivin und Augit deutlich erkennen, häufig kommen aber andere Bestandtheile darin, z. B. Magneteisenstein, mit diesen so innig gemengt vor, dass man sie nicht mehr unterscheiden kann. Ein häufiger Bestandtheil vulkanischer Bildungen, besonders der Lavaströme, ist der Labrador (kieselsaure Thonerde, Kalkerde und Natron), welche besonders zur Dünnflüssigkeit der Masse beizutragen scheint; seltener kommt Leuzit (kieselsaure Kali-Thonerde) als wesentlicher Gemengtheil vor.

Bimsstein sowie Schlacke sind poröse vulkanische Gesteine, Bimsstein gewöhnlich poröser Feldspath; sie bilden sich stets, wenn die flüssige Masse mit Wasser in Berührung kommt, welches, indem es gasförmig wird, die Blasenbildung hervorbringt. Man erhält leicht solche poröse Masse, wenn man die Schlacke eines Hohofens in Wasser fliessen lässt oder sie mit Wasser begiesst.

Durch chemische und mechanische Zerstörung der vulkanischen Gebirge sind nur selten andere Bildungen, und auch dann nur von geringem Umfange entstanden; der Trass, welcher von den Vulkanen des Lacher Sees ins Brohlthal geführt und darin abgesetzt ist, die Bimssteinlager von Neuwied und verschiedene Tufflager gehören hierher. Einige vulkanische Gesteine zersetzen sich leicht und geben einen sehr fruchtbaren Boden.

Die vulkanischen Bildungen sind stets jünger wie die Kreide; in der Auvergne findet man sie zwischen Lagern, welche den Versteinerungen nach der unteren tertiären Formation zugehören; in der Nähe von Bonn liegt auf Trachyttuff ein Braunkohlenlager. . . .

42.

Ueber Kali- und Natrongehalt des Thons.

B. J. 1834, S. 166.

Mitscherlich hat die verschiedensten Thonarten, vom Porzellanthon an bis zu dem in jüngeren Formationen vorkommenden Thon, untersucht, und hat in allen gegen 4 pCt. Kali, nebst etwas Natron gefunden. Die Analyse geschah durch Glühen mit Baryterde.

43.

Iso- und Dimorphismus

von Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid.

B. J. 1835, S. 158—159.

(Anderer Bericht über einen Theil der Abhandlung Nr. 34.)

Mitscherlich hat gezeigt, dass sowohl das Jodid als das Chlorid vom Quecksilber isomorph sind. Letzteres schiesst aus seiner kochend heiss gesättigten Lösung in Wasser anders als bei der Sublimation an. Aus einer freiwillig verdunstenden Lösung in Alkohol erhält man regelmässige Krystalle, deren Grundform ein gerades rhombisches Prisma ist. Die Grundform des sublimirten ist ein rectanguläres Oktaëder, welches jedoch von ersterem ableitbar ist.

Ebenso kann das Jodid auf nassem und auf trocknem Wege in zwei ungleichen Formen erhalten werden. Auf nassem Wege erhält man es krystallisirt, wenn man eine mässig konzentrirte Lösung von Jodkalium mit Quecksilberjodid bis zur völligen Sättigung kocht und dann langsam erkalten lässt. Das Jodid schiesst in rothen quadratischen Tafeln an, die durch Abstumpfung der Endspitzen eines Quadratoktaëders entstanden sind. Die sublimirten Krystalle sind bekanntlich blassgelb, und ihre Grundform ist ein gerades rhombisches Prisma. Ihre bekannte Farbenveränderung, die oft infolge der blossen Abkühlung eintritt, beruht auf einer inneren Umsetzung von der letzteren Krystallform in die erstere.

44.

Rede zur Feier des 41. Stiftungstages

des Königl. med. chirurgischen Friedrich-Wilhelms-Instituts über den ärztlichen Beruf und die Chemie

vom 2. August 1835.

(Erschienen Berlin bei Gebr. Unger.)

Der öffentliche und freie Vortrag bei höheren Lehranstalten wird dadurch wesentlich nützlich, dass der Zuhörer zum Denken angeregt wird; durch den Vortrag kann ihm recht deutlich gezeigt und herausgehoben werden, wie er die einzelnen Thatsachen wissenschaftlich unter allgemeine Gesichtspunkte zusammenstellen kann; sie werden dem Gedächtniss dadurch nicht allein stärker eingeprägt, sondern, was besonders wichtig ist, der Zuhörer lernt sie ordnen. Der Zuhörer, dem Vortrage folgend, wird sich dadurch so ausbilden, dass er die verschiedenartigen Erscheinungen, welche sich ihm bei der Anwendung des Erlernten aufs praktische Leben oder auf die Erweiterung der Wissenschaft späterhin darbieten, richtig auffassen und beurtheilen kann. Ein anderer wichtiger Zweck des öffentlichen Vortrags ist „Interesse für die Wissenschaft zu erregen“, welches ein stärkerer Sporn zum Fleiss und zum Nachdenken ist, als jede Beaufsichtigung, als Examina oder Belohnungen es sein können. Jedem gebildeten Menschen, dem die gewöhnlichen Anlagen nicht versagt sind, ist ein Streben angeboren, sich über die Ursachen der Erscheinungen, welche er durch seine Sinne wahrnimmt, zu unterrichten, vorzüglich derjenigen, welche ihm häufig und besonders in seinen Geschäften vorkommen, welche besonders auffallen oder sonst von Wichtigkeit für ihn sind. Um Interesse bei den Zuhörern zu erregen, muss sich daher der Lehrer bemühen, dieses angeborne Streben richtig zu benutzen und noch mehr auszubilden; dadurch nämlich, dass er dem Zuhörer zeigt, wie die Erscheinungen zu studiren sind, was darin als etwas Besonderes, was als Allgemeines und wie es darin nachzuweisen ist, dass er sucht, an das Studium derjenigen Erscheinungen, in welchen man ein allgemeines Gesetz leicht erkennen kann, andere weniger wichtige Thatsachen anzuknüpfen, um auch für diese, wenn die Kenntnisse derselben dem Studirenden nützlich sind, die Theilnahme der Zuhörer zu gewinnen. Der Lehrer, welcher bei seinen Vorlesungen diese Richtung zu verfolgen sich bemüht, wird durch dieses Bestreben selbt zu wissenschaftlichen Forschungen und Entdeckungen veranlasst, denn Untersuchungen und Entdeckungen, wenn sie nicht der Zufall herbeigeführt hat, werden nur durch solche Zusammenstellungen, auch ohne Rücksicht auf den Vortrag

gemacht. Ist der Lehrer selbst Beobachter, ist es ihm gelungen, neue Thatsachen zu entdecken, so entsteht dadurch in ihm ein besonderes Interesse für die Wissenschaft selbst, welches sich stets beim Vortrag zeigt und einen Eindruck auf den Zuhörer macht, welcher leicht zu erkennen ist, und den der Lehrer selbst als Richtschnur für den Vortrag benutzen muss. Die gespannte Aufmerksamkeit der Zuhörer, der eigenthümliche, das Interesse verrathende Blick derselben, eine grosse Stille im Auditorium belehren den Lehrer bald, ob er die richtige Methode der Darstellung getroffen hat.

Durch das Interesse, welches in dem Zuhörer für die Wissenschaft erregt wird, bleibt die Erinnerung an die Gegenstände des Vortrags in ihm lebhaft zurück, in einsamen Stunden wird er darüber nachdenken und sie werden den gewöhnlichen Gegenstand der Unterhaltung der Studirenden bilden, so dass durch eine solche Anregung nicht allein das Studiren für ihn ein hoher Genuss wird, sondern Geist und Charakter zugleich auch gleichmässig sich ausbilden. Bei den Vorzügen unserer höheren Unterrichtsanstalten, an denen nur Lehrer, welche auch als wissenschaftliche Forscher sich ausgezeichnet haben, angestellt werden, hat man natürlicher Weise, wo es nur zulässig war, versucht, mit diesen Anstalten andere zu vereinigen, in welchen für besondere Staatszwecke Studirende ausgebildet werden. Das Friedrich-Wilhelms-Institut ist eins der schönsten Beispiele, wie glücklich ein solcher Versuch gelingt. Die Erfahrung vieler Jahre hat bewiesen, dass, da für die Mitglieder desselben alle Hülfsmittel, welche die Universität und Hauptstadt darbieten, benutzt werden, und für die besondere künftige Thätigkeit derselben als Militärärzte durch Vorlesungen, Examina und Repetitionen gesorgt wird, bei der vollständigsten wissenschaftlichen Ausbildung der Studirenden dieser Anstalt dennoch auch nicht das Mindeste versäumt wird, was der Militärarzt als solcher besonders zu wissen nöthig hat.

Ganz besonders ist mit Recht bei der Einrichtung dieses Instituts Rücksicht auf das Studium der Chemie und Physik genommen worden. In kleineren Lehranstalten eine vollständige und gründliche Vorlesung über diese Wissenschaften zu halten, ist schon der grossen Kosten wegen unausführbar, auf der anderen Seite ist es leicht ausführbar, in einer vollständigen Vorlesung alle wichtigen Thatsachen, welche diese Wissenschaften bilden, so zusammenzustellen, dass sie für jede Art der Anwendung derselben im gewöhnlichen Leben eine vollständige Ausbildung giebt; so ist es leicht, die verschiedenen Theile der angewandten Chemie darin so vorzutragen, dass der Fabrikant nichts, was die Theorie seines Zweiges anbetrifft, vermisst, und der Arzt dennoch nichts hört, was ihm nicht entweder in seinem künftigen Beruf oder als gebildeter Mann zu erlernen nützlich und nöthig wäre. Für den Studirenden der Medizin

kann eine solche rein wissenschaftliche Vorlesung so gehalten werden, dass Physiologie und Materia medica sich sogleich daran anschliessen.

Für den Arzt ist Chemie und Physik in mehrfacher Hinsicht wichtig. Sie ist für ihn die Grundlage für seine künftige wissenschaftliche Bildung und zugleich das beste Mittel, ihn zum Beobachter zu bilden. Sie ist für ihn zum Studium der Mittel, womit er heilt, eben so nothwendig, als zur richtigen Kenntniss des gesunden und kranken Zustandes. Auch zeigt in der That die Geschichte der Medizin, dass durch die Entdeckungen in diesen Wissenschaften sich stets auch das Gebiet der Physiologie und Therapie erweitert hat, und besonders in unseren Zeiten, wo jedes Fach viele denkende Männer besitzt, wird keine bedeutende Entdeckung in der Chemie oder Physik gemacht, welche nicht von den Männern dieses Faches oder von dem Physiologen oder dem Arzt sogleich für die Medizin oder Physiologie benutzt wird, ja viele chemische Untersuchungen, wie noch neulich die Untersuchung des Bluts von einem Lehrer dieses Instituts, werden durch Physiologen oder Aerzte mit solcher Umsicht und Fertigkeit im Experimentiren angestellt, wie sie nur von dem erfahrensten Chemiker selbst ausgeführt werden können. Auch gehört wirklich ein grosser Theil der Thatsachen, welche in der Physiologie abgehandelt werden, ganz der Chemie und Physik an.

Der Mensch, wenn ihn der Physiker oder Chemiker im Allgemeinen beobachtet und untersucht, befindet sich in einem Gasgemenge, der Luft nämlich, welche kälter als er ist und ihm Wasser entzieht. Das kältere Gasgemenge entzieht ihm durch Berührung Wärme; und durch das Wasser, welches bei der Transpiration und Respiration gasförmig wird und fortgeht, verliert er gleichfalls Wärme, die das Wasser, welches gasförmig wird, bindet. Bei jeder chemischen Verbindung findet Wärmeentwickelung statt, wo folglich ein chemischer Prozess im menschlichen Körper vorgeht, ist eine Quelle für die verlorene Wärme. Wir fragen natürlich, wie viel Wärme der Mensch unter den verschiedenen Verhältnissen an die Luft abgiebt? wie viel er durch Verdunstung des Wassers bei der Transpiration und Respiration verliert? wie diese ersetzt wird? und worin die chemischen Prozesse, durch welche sie ersetzt wird, bestehen? und in welchem Verhältniss, da die Temperatur des Körpers konstant bleibt, diese Prozesse zueinander stehen? wie die einen sich verändern, wenn die anderen Modifikationen erleiden?

Auf den Wärmeverlust durch Berührung mit warmer oder kalter Luft hat man häufig Rücksicht genommen. Weniger hat man die Wärme berücksichtigt, welche das Wasser, indem es bei der Transpiration und Respiration gasförmig wird, bindet und dem Körper entzieht. Leicht kann man berechnen, wie viel Wasser und mit welcher Kraft Luft von einer bestimmten Trockenheit aus dem Körper herauszieht. Die

Tension der Wasserdämpfe, welche man sehr genau bestimmt hat, giebt dieses an.

Wir finden z. B., dass Luft, welche bei 0° keine Feuchtigkeit mehr abgiebt, mit einer Kraft von vielen Centnern wirkt, wenn man ihre Wirkung auf die äussere Oberfläche des Körpers und die ganze Fläche der Wände der Luftgefässe der Lungen berechnet; daher ist auch die Luft, welche mit feuchten Theilen des Körpers in Berührung war, ganz mit Wasser gesättigt. Aendert sich der Feuchtigkeitszustand der Luft, so verändert sich diese Kraft; je feuchter die Luft ist, desto mehr nimmt sie ab; sie ist gänzlich aufgehoben, wenn die Luft die Temperatur des Körpers hat und ganz mit Feuchtigkeit gesättigt ist (Sirokko). Temperatur und vor Allem Feuchtigkeitszustand der Luft wirken daher fortwährend als äussere Einflüsse ein, bald schwach, bald sehr stark. Eine einfache Rechnung zeigt, dass die Luft, welche wir während eines Tages ausathmen, bald 1 Pfund bald $\frac{1}{2}$ Pfund Wasser als Wassergas aus dem Körper ausscheiden kann, wenn sie im ersten Falle bei 0°, im anderen bei 27° mit Feuchtigkeit gesättigt war. Die Temperatur des Körpers wird an dem einen Tage viel mehr als an dem anderen durch die Respiration erniedrigt. Temperatur und Feuchtigkeitszustand der Luft haben auf den Druck, welchen die Luft ausübt (Barometerstand), Einfluss. Veränderungen im Druck der Luft, welche nicht durch diese beiden Ursachen bewirkt werden, haben nur eine geringe Wirkung auf den Organismus.

Die Wärme, welche der Körper auf die angegebene Weise verliert, wird durch chemische Prozesse wieder ersetzt. Man sah lange Zeit mit Unrecht den Athmungsprozess als die alleinige Ursache dieser Wärme an, obgleich man schon lange Zeit wusste, dass bei jeder chemischen Verbindung, ohne Ausnahme, sich Wärme erzeugt. Der Verdauungsprozess im Magen, die Zersetzungen im Darmkanal und jede andere Veränderung im Organismus, wo sie auch stattfinden mag, sind ebenso wohl Quellen für die verlorene Wärme, als der Respirationsprozess. Es war daher natürlich, wenn man fand, dass die Wärme, die der Körper verliert, viel grösser sei, als die Quantität Kohle geben kann, welche sich in der ausgeathmeten Kohlensäure befindet, nachdem sie sich mit Sauerstoff vereinigt, ungeachtet hierbei die Quantität Wärme in Rechnung gebracht wurde, wenn reine Kohle sich mit Sauerstoff verbindet, obgleich beim Respirationsprozess Kohle aus einer schon gebildeten Verbindung sich ausscheidet und daher weniger Wärme geben muss, als wenn sie nicht verbunden ist.

Man hat behauptet, dass die Nerven zur Bildung dieser Wärme beitragen, die chemischen Prozesse im Körper reichen zur Erklärung derselben vollständig hin, und eine solche Behauptung wird durch unsere Erfahrungen über die Quellen der Wärme und ihre Natur widerlegt.

Der chemische Prozess bei der Respiration ist unseren gewöhnlichen chemischen Prozessen vollkommen ähnlich. Das Blut, indem es an die Wände der Luftgefässe tritt, giebt Kohlenstoff an den Sauerstoff der Luft ab. Der Prozess selbst geschieht an einer Fläche von grossem Umfange; wir können ihn am besten mit der Essigsäurebildung durch Oxydation vermittelst des Sauerstoffs der Luft vergleichen, wobei der Alkohol der Luft die möglichst grösste Oberfläche darbietet, und der Apparat, womit die Verbindung vor sich geht, vermittelst derselben bei der konstanten Temperatur von 32° erhalten wird.

Schwieriger ist die Art, wodurch andere chemische Verbindungen sich bilden, zu erklären, bei denen wir nämlich weder die gebildeten chemischen Verbindungen noch die Körper, aus denen sie bestehen, ihrer richtigen Zusammensetzung nach kennen. Die Zusammensetzung der organischen Nahrungsmittel kennen wir, was das Verhältniss der elementaren Bestandtheile zueinander betrifft, genau, ebenso wie die Verbindungen, welche aus ihnen im Organismus entstehen. Die wahre Zusammensetzung, wie nämlich die gefundenen Elemente miteinander in diesen Verbindungen vereinigt sind, können wir nur bei einigen vermuthen, bei anderen ist sie noch ganz unbekannt; nur vom Harnstoff können wir mit einiger Bestimmtheit behaupten, dass wir wissen, wie er zusammengesetzt ist, doch können wir nicht angeben, aus welchen Substanzen des Bluts er gebildet wird, und auf welche Weise. Durch eine Elementar-Analyse finden wir nur das Gewichtsverhältniss der Elemente; eine solche Untersuchung zeigt uns z. B. beim salpetersauren Ammoniak nur, wie viel Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff es dem Gewichte nach enthält, nicht, dass es aus Salpetersäure, Ammoniak und Wasser besteht, welches wir durch andere Zerlegungsmethoden auffinden. In neuerer Zeit ist es gelungen, sehr viele Verbindungen darzustellen, bei denen wir aus der Art, wie sie gebildet worden sind, schliessen können, wie die Elemente darin miteinander vereinigt sind, z. B. beim Nitrobenzid, Sulfobenzid u. a., deren Zusammensetzung man aber nicht nach derselben Zerlegungsmethode, nach welcher man gefunden hat, dass das salpetersaure Ammoniak aus Salpetersäure, Ammoniak und Wasser bestehe, nachweisen kann. Viele Gründe sprechen dafür, dass zu dieser Klasse die organischen Verbindungen zu rechnen sind; wie aber ihre Elemente miteinander verbunden sind, auf welche Weise sie sich zerlegen und neue Verbindungen bilden, ist eine Aufgabe, welche der Chemiker und Physiolog mit Hülfe der Thatsachen, welche jetzt schon vorliegen, unstreitig bald lösen werden.

Auch die Art, wie diese Klassen von Verbindungen zersetzt werden oder sich bilden, ist eine besondere; doch ist sie noch zu wenig studirt, um alle Erscheinungen zu erklären. Einige Substanzen verbinden sich

direkt miteinander: Phosphor mit Sauerstoff, Schwefelsäure mit Basen. Bei einigen Substanzen wird die Verbindung durch eine Ursache verhindert, die wir nicht kennen und die man auf zwei Weisen aufheben kann: entweder durch erhöhte Temperatur oder durch eine Kontaktsubstanz; Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verbinden sich nicht bei der gewöhnlichen Temperatur, aber bei einer erhöhten sehr leicht; bringt man reines Platina in das Gasgemenge, so bewirkt dieses die Verbindung gleichfalls. So dient Platina, Alkohol und Sauerstoff miteinander zu Essigsäure zu verbinden, welche ohne eine solche vermittelnde Substanz nicht aufeinander wirken. Mit der kleinsten Menge Platina kann man auf diese Weise jede beliebige Menge Essigsäure erzeugen. Das Platina versetzt, wie es aus dieser Thatsache folgt, die Antheile Alkohol und Sauerstoff, womit es in Berührung kommt, in einen solchen Zustand, dass sie sich verbinden können. Ist die Verbindung gebildet, so wirkt das Platina auf ähnliche Weise auf eine neue Menge beider Substanzen. Was das Platina bewirkt, bewirken Gährungsmittel, welche man dem Alkohol zusetzt, auf dieselbe Weise; und da es gerade die organischen Verbindungen sind, welche auf diese Weise zerlegt werden, so darf man hieraus und noch aus anderen Gründen schliessen, dass durch solche Kontaktsubstanzen die chemischen Zersetzungen und Verbindungen im thierischen Organismus vor sich gehen, und dass z. B. beim Verdauungsprozess dasselbe wirksam ist, was das Koaguliren des Käsestoffs durch Lab, die Umänderung des Amylums in Zucker vermittelst Schwefelsäure und des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol und viele andere chemische Prozesse veranlasst.

Sind diese Untersuchungen beendigt, so kann die Beantwortung anderer für den Arzt eben so wichtiger Fragen versucht werden: welche chemischen Verbindungen nämlich gebildet werden, wenn der Organismus krank ist? worauf ihre Bildung beruht? So nahe diese Fragen liegen, so hat man, um sie zu beantworten, noch nie zusammenhängende Versuche angestellt; noch nie hat man z. B. bei chronischen Krankheiten, bei denen eine fortgesetzte gründliche Untersuchung eher ausführbar ist, als bei akuten, den Harn, die Produkte der Respiration und Transpiration, die Produkte der Verdauung, die Exkremente und den Wärmeverlust untersucht; erst nach dieser Untersuchung wird man die Natur vieler Krankheiten erklären und die Methode, sie zweckmässig zu heilen, beurtheilen oder auffinden können.

Von diesem chemisch-physikalischen Gesichtspunkte betrachtet man also den Menschen umgeben von einem Gasgemenge, welches ihm fortdauernd Wasser und Wärme kräftig entzieht. Die chemischen Prozesse, durch welche die Nahrungsmittel, welche er geniesst, verändert werden, ersetzen diese Wärme, und die letzten Produkte dieser chemischen

Zersetzung werden als Harn, als Galle, als Produkte der Respiration und Transpiration aus dem Körper herausgeschafft.

Wie viel Theil an diesen Zersetzungen die festen Theile des Organismus nehmen, ist schwer zu bestimmen. Wie viel nämlich davon fortdauernd aufgelöst, aus dem Körper herausgeschafft und aus den assimilirten Nahrungsmitteln wieder ersetzt wird. Wenn wir annehmen, dass die ganze Quantität des phosphorsauren Kalks, welchen wir in den ausgesonderten Substanzen finden, vorher fest war und aus dem Körper ausgesondert wird, indem er durch neuen, welcher durch die Nahrungsmittel hineinkommt, ersetzt wird, so würden, damit das Knochengerüst ganz neu gebildet wird, mehrere Jahre nöthig sein. Einige Substanzen machen ohne Veränderung (Blutlaugensalz, schwefelsaures Kali) oder zum Theil verändert (die Verbindungen einiger vegetabilischen Säuren mit Kali und Natron) den Kreislauf durch den Organismus und werden dann ausgesondert. Diese und mehrere andere Thatsachen machen es wahrscheinlich, dass durch die assimilirten Nahrungsmittel nur ein kleiner Theil unbrauchbar gewordener fester Substanzen ersetzt werde, und dass die Prozesse, welche im Körper mit den Nahrungsmitteln vorgehen, hauptsächlich dazu dienen, um das, was dem Körper durch die Einwirkung der Luft entzogen wird, zu ersetzen, so dass nach dem Zustand der Luft und der daraus folgenden verschiedenen Einwirkungen derselben auf den Körper diese Prozesse verschieden sein müssen.

Diese Betrachtungen, welche sich auf eine grosse Anzahl einzelner Fälle und weit ausdehnen lassen, durften in der heutigen Versammlung erwähnt werden, um zu zeigen, welches grosse Feld für künftige gemeinschaftliche Untersuchungen dem Chemiker und Arzt offen ist, und wieviel Nutzen der Arzt aus künftigen chemischen Untersuchungen ziehen kann. Wolle man aber auch nur das berücksichtigen, was schon in dieser Hinsicht geschehen ist, so bilden die ausgemachten Thatsachen ein grosses Gebiet. Viele davon sind so die Grundlage von unseren Betrachtungen geworden, dass wir Mühe haben, uns in die Vorstellungen früherer Aerzte hineinzudenken, z. B. der Kenntniss des Sauerstoffs, des Oxydations- und Verbrennungsprozesses, der Zusammensetzung der Alkalien, der atmosphärischen Luft, des Wassergehalts derselben und vieler Thatsachen mehr, die so bekannt sind, dass deren Aufzählung ermüden würde. Von besonderer Wichtigkeit ist die Untersuchung der Arzneimittel gewesen, welche man, was den grössten Theil derselben anbetrifft, als beendigt und vollendet ansehen kann. Unter den unorganischen Arzneimitteln würde man Mühe haben, ein einziges aufzufinden, über dessen Zusammensetzung und richtige Bereitung noch Ungewissheit vorhanden wäre; und über die organischen Arzneimittel haben wir keine grossen Aufschlüsse mehr zu erwarten, sondern nur nach einer Vervollständigung

unserer Kenntnisse zu trachten. Die wichtigsten Untersuchungen, die uns in diesem Gebiete noch anzustellen übrig bleiben, sind die chemischen Veränderungen, welche die Arzneimittel im Körper hervorbringen, worüber wir wenige oder vielmehr fast noch gar keine Untersuchungen besitzen.

Die Stellung des Arztes im bürgerlichen Leben hat sich ausserdem in der letzten Zeit geändert; früher wurde seine Hülfe nur bei Krankheiten und gewöhnlich nur, wenn Gefahr drohte, in Anspruch genommen; jetzt wird er mehr zu Rathe gezogen, um die Gesundheit zu erhalten und Krankheiten vorzubeugen. In keiner Lage ist das Studium der Chemie und Physik nöthiger, als in dieser. Er muss über den Feuchtigkeitszustand, die Temperatur der Wohnungen und Zimmer, über die Art zu heizen, sich zu kleiden, über die Zubereitung der Speisen und Getränke sich unterrichten und darüber entscheiden, er muss die Gewerbe und Beschäftigungen derer, die sich ihm als Hausarzt anvertrauen, kennen, um auf das Schädliche derselben aufmerksam zu machen, und lehren, es zu vermeiden.

45.

Ueber den Zusammenhang der Krystallform

mit der chemischen Zusammensetzung der Basen mit ein und drei Sauerstoff.

(Nach einem im Nachlass gefundenen älteren Manuskript, 1836, wortgetreu wiedergegeben.)

Viele von den Metalloxyden, welche starke Basen sind, verbinden sich noch mit der Hälfte Sauerstoff mehr, als sie enthalten. Die Oxyde, welche man dadurch alsdann erhält, und die also auf zwei Proportionen Metall drei Proportionen Sauerstoff enthalten, haben entweder nur schwache Verwandtschaft zu den Basen oder verbinden sich damit gar nicht; diejenigen Metalloxyde, das Eisenoxyd nämlich und Manganoxyd, welche Salze bilden, zeigen alsdann auch dieselbe Uebereinstimmung in den Formen derselben. Gegen starke Basen verhalten sich diese Oxyde wie Säuren. . . .

Diese vier Metalloxyde, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Chromoxyd, kann man in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd zeigen vollständige Uebereinstimmung in der Form; ihre Form ist genau bestimmt und bekannt; lösliche krystallisirte Salze, welche man mit Bezug auf die Krystallform miteinander vergleichen kann, geben sie mit Schwefelsäure, Selensäure

und Oxalsäure, und zwar, wenn man diese Salze zu Doppelsalzen mit Salzen der alkalischen Basen vereinigt. Die Form dieser Salze, welche unter denselben Umständen dargestellt werden und nach denselben Verhältnissen zusammengesetzt sind, ist dieselbe, welches Oxyd darin enthalten sein mag. Ebenso ist dies der Fall mit den Verbindungen dieser Oxyde, welche in der Natur vorkommen, mit dem Granat z. B., in welchem sie als Basis, oder mit dem Magneteisenstein, dem Spinell oder Chromeisenstein, in welchem sie als Säuren vorkommen.

Dieselbe Uebereinstimmung in der Krystallform, welche bei Verbindungen der niedrigeren Oxydationsstufen, welche auf eine Proportion Metall eine Proportion Sauerstoff enthalten, stattfindet, kann man also bei denen dieser höheren Oxydationsstufen aufweisen, so wie dieses gleichfalls bei den übrigen Oxydationsstufen der Chromsäure und Mangansäure der Fall ist.

Aus der Form und Zusammensetzung der schwefelsauren Doppelsalze, welche die Oxyde, welche eine Proportion Sauerstoff enthalten, mit dem schwefelsauren und selensauren Kali und Ammoniak bilden, folgt allerdings schon, dass, wenn zusammengesetzte Verbindungen wie diese Doppelsalze, gleiche Form haben, die Substanzen, welche darin enthalten sind, die einfachen Salze nämlich, gleichfalls isomorph sind; die Form der isomorphen Oxyde hat man jedoch noch nicht vergleichen können, denn in gut bestimmbaren Krystallen hat man bisher nur das Zinkoxyd, dessen Form ein sechsseitiges Prisma von 120° ist, erhalten können. Diese beiden Oxyde gehören zwei Reihen dimorpher Salze an. Vom Kupferoxyd, welches man beim Saigerprozess krystallisirt erhält, habe ich bisher nur so unvollkommene Krystalle erhalten, dass ich ihre Form noch nicht habe bestimmen können.

Bei den Metalloxyden, welche auf zwei Proportionen Metall drei Proportionen Sauerstoff enthalten, kann man die Uebereinstimmung der Form nicht allein in ihren Verbindungen, sondern auch bei den Oxyden selbst nachweisen. Die Uebereinstimmung der Form des Eisenoxyds und der Thonerde habe ich schon in meiner ersten Abhandlung erwähnt; die Uebereinstimmung der Form des Chromoxyds mit den Formen dieser beiden Körper hat G. Rose an den von Wöhler dargestellten Krystallen neulich beobachtet. Die Seiten des primitiven Rhomboëders der Thonerde machen einen Winkel von 85° 38′, die des Eisenoxyds von 86° 6′ und die des Chromoxyds von 85° 55′. Eine solche Differenz findet man auch wohl bei verschiedenen Krystallen derselben Substanz. Dass bei der grossen Ungleichheit der Verdichtung, welche in den drei Substanzen sich aus der Vergleichung des Atomgewichtes mit dem spezifischen Gewichte ergiebt, keine grössere Verschiedenheit in den Winkeln stattfindet, da diese Verdichtung doch, wie die Zusammenziehung durch

Erniedrigung der Temperatur, ungleich nach den ungleichen Achsen stattfinden muss, lässt sich leicht daraus erklären, dass die Form dieser Körper nur um wenig Grade von einer Form des regulären Systems, dem Würfel nämlich, sich entfernt, bei der Verdichtung und Ausdehnung, sie mag bei der Gruppirung der Elemente stattgefunden haben oder durch Temperaturdifferenz entstehen, gleichmässig nach allen Richtungen erfolgt. Dafür spricht ausserdem noch die äusserst schwache doppelte Strahlenbrechung, welche ich beim Saphir habe bestimmen können.

Das Vorkommen der Thonerde und des Eisenoxyds in der Natur führt auf eine Krystallisirung bei einer erhöhten Temperatur. Das Eisenoxyd und Chromoxyd erhalten wir gleichfalls künstlich bei einer höheren Temperatur, als die ist, bei welcher das Verglimmen dieser Oxyde eintritt; es ist daher mit Recht anzunehmen, dass die krystallisirten Oxyde verschieden sind von den Oxyden, welche in den Salzen vorkommen, dass sie damit isomer; dass in zwei Reihen isomerer Körper die einzelnen zu jeder Reihe gehörenden Substanzen unter sich isomorph sind, ist naturgemäss; ebenso ist einleuchtend, dass die Substanzen der einen Reihe verschiedene Formen von denen der anderen zeigen können, und dass häufig die Dimorphie und Isomerie zusammenhängen; es ist mir jedoch noch nicht gelungen, zusammenhängende Erscheinungen dafür aufzufinden. Im Gegentheil habe ich in einer Abhandlung über die Krystallform der weinsteinsauren und traubensauren Salze, welche ich vor mehreren Jahren vorgelesen habe, das weinsteinsaure und traubensaure Ammoniak-Natron als einen Beweis anführen können, dass das traubensaure Doppelsalz dieselbe Krystallform wie das weinsteinsaure hat.

Verschieden von der Form dieser Oxyde ist die des Manganoxyds, welches in der Natur vorkommt, des Braunit. Sie ist ein Quadratoktaëder mit Grundkanten von 108° 39′ nach Haidinger. Ebenso kommt Manganoxyduloxyd, Hausmannit, ebenso gut zusammengesetzt wie Magneteisenstein, in Quadratoktaëdern mit Grundkanten von 117° 54′ vor. Turners Analysen lassen keinen Zweifel über die Richtigkeit der Zusammensetzung beider Substanzen zu. Auch zeigt die deutliche Spaltbarkeit der Krystalle, dass sie keine Afterbildungen sind. Da das Manganoxyd in den schwefelsauren Doppelsalzen gleiche Form mit den obigen drei Oxyden hat, so ist die quadratische Form, welche man bisher nur beim Manganoxyd beobachtet hat, als eine zweite Form dieser Oxyde zu betrachten.

46.

Ueber den Zusammenhang der Krystallform

mit der chemischen Zusammensetzung der Basen mit ein und drei Sauerstoff.

Berl. Akad. Ber. 1836, S. 21—22.

Mitscherlich las als Fortsetzung früherer Abhandlungen über die Uebereinstimmung der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung der Metalloxyde, welche zwei Proportionen Metall und drei Proportionen Sauerstoff enthalten, und ihrer Verbindungen.

Er erwähnte zuerst kurz die schon bekannte gleiche Krystallform des Eisenoxyds, Chromoxyds und der Thonerde, sowie die Uebereinstimmung der Zusammensetzung und der Krystallform der schwefelsauren Doppelsalze, welche das schwefelsaure Eisenoxyd, Chromoxyd, Manganoxyd und die schwefelsaure Thonerde mit dem schwefelsauren Kali und Ammoniak bilden. Ausser den schon von ihm bekannt gemachten isomorphen Doppelsalzen dieser Klasse führte er noch mehrere, bisher noch nicht dargestellte selensaure Doppelsalze an. Als eine neue Zugabe zu dieser Untersuchung beschrieb er weitläufig die Krystallform und die Bestimmung der Zusammensetzung der oxalsauren Doppelsalze dieser Oxyde, von denen das oxalsaure Chromoxydkali durch Turner und Gregroy schon bekannt war. Sechs dieser Doppelsalze haben dieselbe Krystallform und die der Form entsprechende Zusammensetzung, nämlich das oxalsaure Chromoxyd-, Thonerde- und Eisenoxydkali, das oxalsaure Chromoxyd-, Thonerde- und Eisenoxyd-Ammoniak. Die anderen Salze, in welchen die zweite Basis Natron ist, sind gleichfalls alle drei nach demselben Verhältniss zusammengesetzt und haben dieselbe Krystallform; sie sind aber von den Kali- und Ammoniaksalzen in der Form, wie dieses überhaupt bei den Natronsalzen der Fall ist, und auch, was den Wassergehalt anbetrifft, verschieden. Diese Doppelsalze sind so zusammengesetzt, dass der Sauerstoff beider Basen zusammengenommen, sich zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 3 verhält, und der Sauerstoff der Basen gleich ist. Die Eisenoxydsalze haben eine grüne Farbe. Am Schluss erwähnte er die bekannten krystallisirten Mineralien, in welchen Eisenoxyd, Chromoxyd und Thonerde sich als Säuren verhalten, und führte mehrere Versuche an, welche die Verwandtschaft dieser Substanzen zu den Basen beweisen; aus kohlensauren Salzen, z. B. aus dem kohlensauren Natron, wird bei der Rothglühhitze die Säure dadurch ausgetrieben.

47.

Ueber die Krystallform

und die Zusammensetzung der sauren schwefelsauren, chlorsauren, mangansauren und chromsauren Salze der Alkalien.

Pogg. Ann. 39, 1836, S. 198; ausserdem veröffentlicht in Berl. Akad. Ber. 1836, S. 41—43; ein kurzer Auszug hierüber B. J. 1838, S. 136.

Natron sowohl als Kali verbinden sich in zwei Verhältnissen mit der Schwefelsäure zu sauren Salzen, und zwar sind diese Salze als Verbindungen von Schwefelsäurehydrat mit dem neutralen Salze anzusehen. In gut bestimmbaren Krystallen erhält man das saure schwefelsaure Natron, in welchem die Schwefelsäure im Hydrat ebenso viel beträgt, wie die Schwefelsäure im neutralen Salz; ferner das saure schwefelsaure Natron $\dot{\mathrm{Na}}\dddot{\mathrm{S}} + \frac{1}{3}\dot{\bar{\mathrm{H}}}\dddot{\mathrm{S}}$, in welchem die Schwefelsäure im Hydrat ein Drittel, und das saure schwefelsaure Kali, $\dot{\mathrm{Ka}}\dddot{\mathrm{S}} + \frac{1}{4}\dot{\bar{\mathrm{H}}}\dddot{\mathrm{S}}$, in welchem die Schwefelsäure im Hydrat ein Viertel von der Schwefelsäure im neutralen Salze beträgt. Das Ammoniak verbindet sich mit der Schwefelsäure ($\bar{\mathrm{N}}\bar{\mathrm{H}}^3\dot{\bar{\mathrm{H}}}\dddot{\mathrm{S}} + \frac{1}{3}\dot{\bar{\mathrm{H}}}\dddot{\mathrm{S}}$), sowie das Kali mit der Mangansäure ($\dot{\mathrm{Ka}}\dddot{\mathrm{Mn}} + \frac{1}{3}\dot{\bar{\mathrm{H}}}\dddot{\mathrm{Mn}}$) nur in einem Verhältniss zu sauren Salzen, in welchen das neutrale Salz mit dem Hydrat der Säure verbunden ist und zwar so, dass das neutrale Salz drei Mal so viel Säure enthält als das Hydrat. Die sauren chromsauren Salze sind dagegen wirkliche Verbindungen der Chromsäure mit der Basis; das bekannte saure chromsaure Kali enthält bei derselben Menge Basis zwei Mal und ein anderes saures Salz, welches man, wenn man dieses saure chromsaure Salz in Salpetersäure auflöst, aus der konzentrirten Auflösung in Krystallen erhält, drei Mal soviel Säure als das neutrale Salz. Das saure selensaure Kali $\dot{\mathrm{Ka}}\dddot{\mathrm{Se}} + \dot{\bar{\mathrm{H}}}\dddot{\mathrm{Se}}$ hat dieselbe Form wie das entsprechende saure schwefelsaure Salz. Das saure schwefelsaure Kali hat dieselbe Form wie der Schwefel; geschmolzen hat es eine von dieser durchaus verschiedene Form, welche aber nicht mit der des geschmolzenen Schwefels übereinstimmt. Das saure mangansaure Kali und saure schwefelsaure Ammoniak haben dieselbe Form und eine Zusammensetzung, welche dieser Form entspricht.

48.

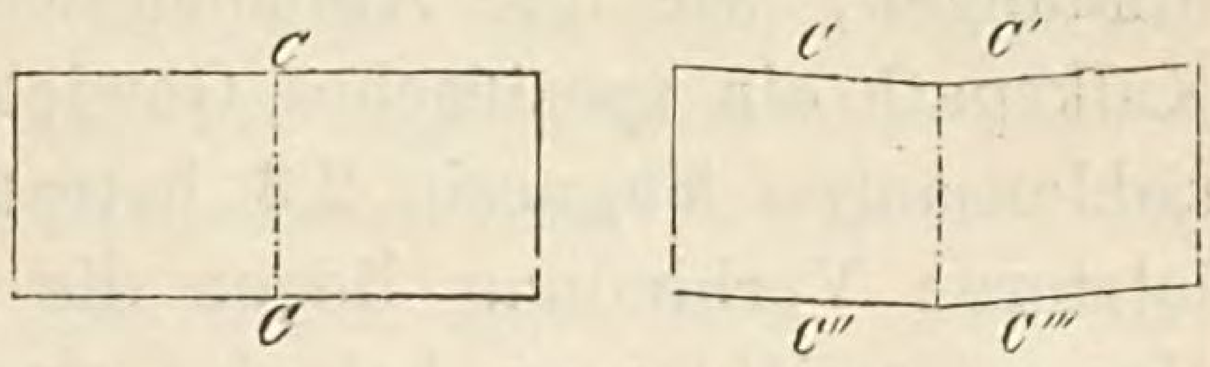
Bestimmung der Ausdehnung
krystallisirter Körper durch die Wärme.

Berl. Akad. Ber. 1837, S. 69—71; ausserdem veröffentlicht in Pogg. Ann. 41, 1837, S. 213.

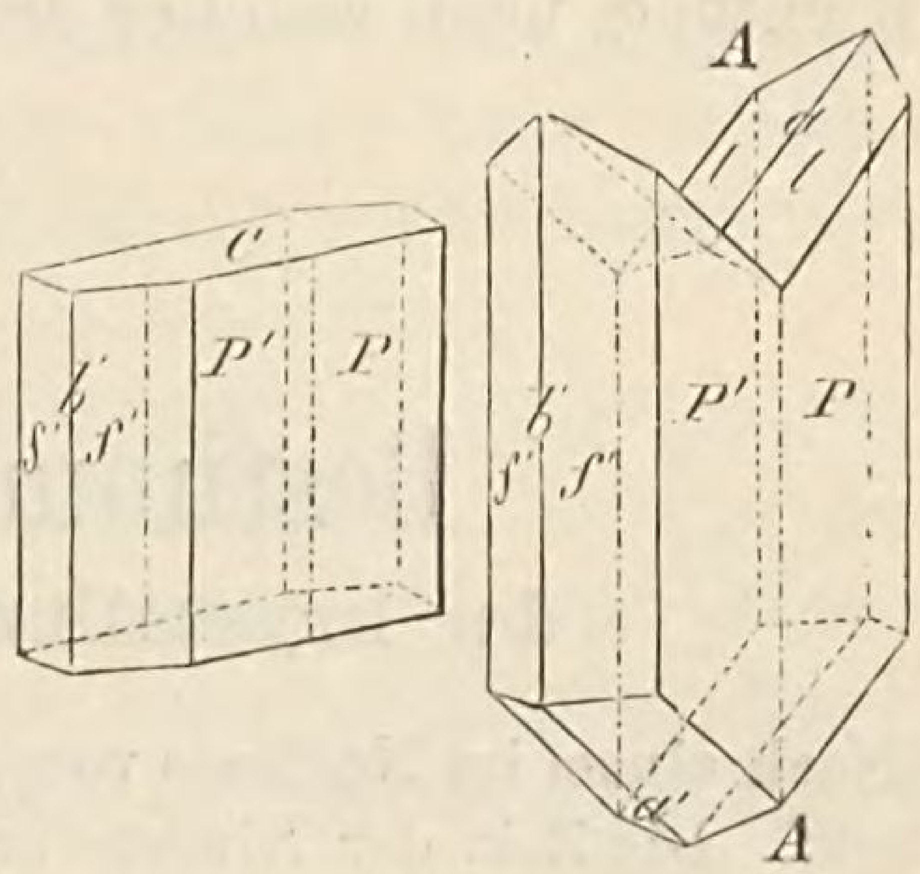
Mitscherlich las über die Bestimmung der Ausdehnung krystallisirter Körper durch die Wärme.

Zu dieser Bestimmung wendet er entweder natürliche Zwillinge AA an oder legt geschliffene Krystalle nach Art der Zwillinge zusammen, welche er vermittelst eines Kitts, der die Kochhitze des Wassers verträgt, verbindet. Von den natürlichen Zwillingen eignen sich zu diesen Versuchen insbesondere die des Gypses, welche durch die Fläche ff miteinander verbunden sind.

Perpendikulär gegen die Flächen ff werden zwei einander parallele Flächen C geschliffen, so dass man einen durch die Flächen fPC begrenzten Körper erhält. Die Flächen CC geben bei der Temperatur, bei welcher sie geschliffen werden, nur ein Bild.



Erwärmt oder erkaltet giebt jede Fläche zwei Bilder, die eine zeigt einen einspringenden (C : C′), die andere einen ausspringenden Winkel (C″ : C‴); da diese Winkel für eine Temperaturdifferenz von 10° C. ungefähr $1\frac{1}{2}'$ betragen, so kann man die ungleiche Ausdehnung dieser Krystalle von 10° zu 10° mit blossen Augen erkennen.



Die Ausdehnung nach verschiedenen Richtungen wurde nach dieser Methode mit den für diese Erscheinungen wichtigsten Substanzen vorgenommen; mit dem Gyps, dem Kalkspath, dem Bitterspath, dem Arragonit, dem Quarz, dem schwefelsauren Baryt u. s. w. Zur Erwärmung der Krystalle dient ein Kasten mit doppelten Wänden, zwischen welche Wasser- oder Alkoholdämpfe geleitet werden; in dem Kasten ist ein Apparat zur genauen Einstellung der Krystalle angebracht. Durch ein dreifüssiges Fernrohr wird das Bild einer oberhalb der Mitte des Objektivs befindlichen erleuchteten Spalte, welches von den Flächen der Krystalle reflektirt wird, beobachtet. Die Entfernungen der von den beiden Flächen reflektirten Bilder werden vermittelst zwei Mikrometerfäden gemessen. Aus diesen Entfernungen wird die Winkelveränderung bestimmt, bei den einzelnen

Messungen übersteigen die Unterschiede nicht eine Sekunde. Durch diesen Apparat wurden die Winkelveränderungen der Krystalle viel genauer bestimmt, als es vorher durch die Messung des ganzen Winkels bei verschiedenen Temperaturen möglich war, doch stimmten die Versuche genauer, als man es hätte erwarten sollen, mit den früheren Messungen überein. Man erreichte vermittelst dieser Methode eine so grosse Genauigkeit, dass es möglich war, die Verschiedenheit der Ausdehnung für verschiedene Temperaturintervalle zu bestimmen.

Eine Vergleichung zwischen der Zusammenziehung, welche die Krystalle beim Erkalten erleiden und welche bei der chemischen Verbindung stattfindet, zeigt, dass die Zusammenziehung in beiden Fällen stets in derselben Richtung stattfinde, aber nicht in demselben Verhältniss. Hat nämlich bei der Bildung chemischer Verbindungen, z. B. der kohlensauren Kalkerde, und der kohlensauren Magnesia dieselbe Zusammenziehung stattgefunden, oder liegen die Atome in gleicher Entfernung, so verhalten sich die spezifischen Gewichte dieser Verbindungen, wie ihre Atomengewichte also wie 632,46 : 534,79; da der Kalkspath ein spezifisches Gewicht von 2,721 hat, so müsste das der kohlensauren Magnesia 2,3 betragen; es beträgt jedoch 3,01, in der letzteren Verbindung liegen die Atome einander dadurch näher; die Masse ist dichter, es hat also eine Zusammenziehung stattgefunden, und zwar, da der Winkel des Kalkspathrhomboëders 105° 4′, der des Rhomboëders der kohlensauren Magnesia 107° 22½′ beträgt, nach derselben Richtung, nach welcher die Zusammenziehung durch Erkaltung stattfindet.

49.

Bestimmung der Ausdehnung

der krystallisirten Körper durch die Wärme.

(Nach einem im Nachlass vorgefundenen Manuskript ohne Datum wortgetreu veröffentlicht. Die Zeit der Niederschrift nicht lange nach der vorhergehenden Abhandlung.)

Bei den Zwillingen des Gypses kann man am besten und am leichtesten zeigen, dass diese Substanz sich nach verschiedenen Richtungen ungleich ausdehnt, und zwar eignen sich dazu die Krystalle, bei welchen die Kanten zwischen den Flächen *ll* die einspringenden und ausspringenden Winkel bilden, für diesen Versuch am besten. Man schleift perpendikulär gegen die Flächen *ff* zwei einander parallele Flächen; während des Schleifens und Polirens darf die Temperatur sich nicht ändern. Erwärmt man einen solchen Krystall, so beobachtet man schon bei einer geringen Temperaturerhöhung auf der einen Fläche einen

einspringenden und auf der entgegengesetzten einen ausspringenden Winkel und an den Grenzen doppelte Bilder. Für 100° beträgt die Winkelveränderung 14′ 52,3″; man kann demnach bei einer Erwärmung um 10° mit blossen Augen diese Veränderung deutlich wahrnehmen, nach der Methode, welche ich gleich nachher anführen werde, von Grad zu Grad. Die Gypszwillinge, bei welchen die ein- und ausspringenden Winkel durch die Flächen *ll* gebildet werden, sind für die Zwecke viel tauglicher als die, bei welchen dieses durch die Flächen *ff* geschieht. Man kann diese zwei leicht und in recht grossen Exemplaren erhalten; die Zwillinge des Montmartre sind auf diese Weise gebildet. So bestehen besonders diese letzteren gewöhnlich aus mehreren, nicht vollkommen regelmässig aneinander krystallisirten Krystallen, so dass man häufig 3, ja manchmal 4 Bilder beim Erwärmen derselben erhält; schleifen und poliren lassen sie sich ebenso gut wie die ersteren; die anderen bestehen in der Regel nur aus zwei Krystallen.

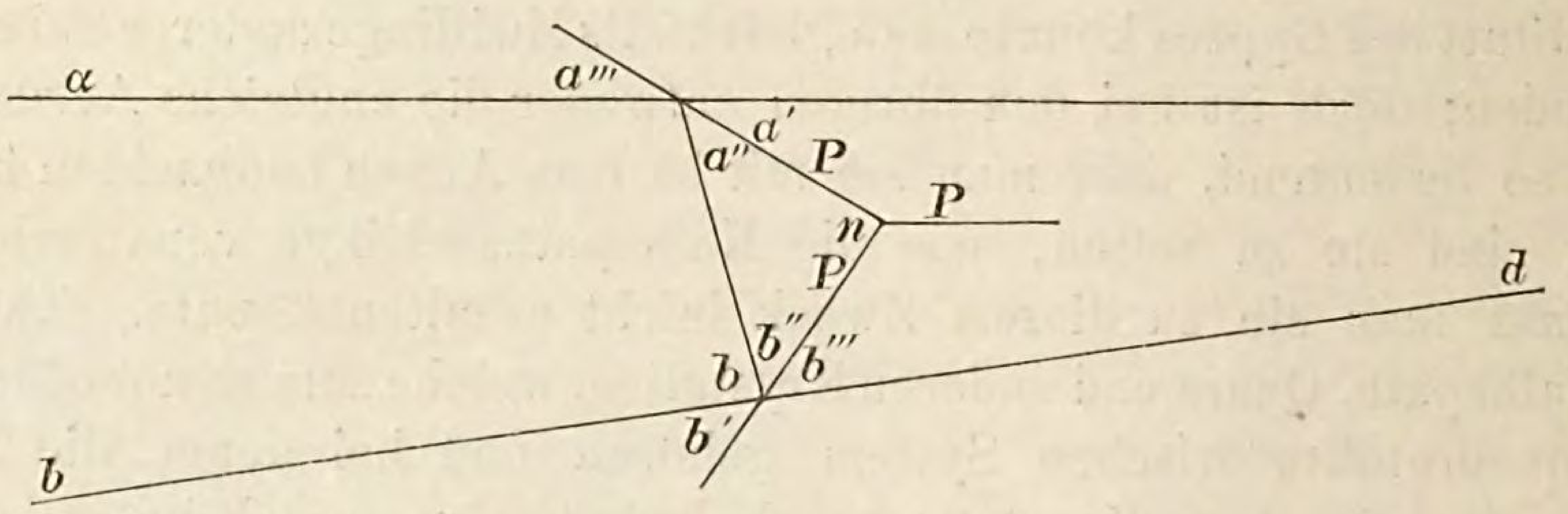
Statt des Gypses könnte man gleichfalls Zwillinge anderer Substanzen anwenden; doch ist bei den übrigen entweder die ungleiche Ausdehnung nicht so bedeutend, dass man sie mit blossen Augen beobachten könnte, theils sind sie zu selten, wie die Kalkspathzwillinge von Derbyshire, als dass man sie zu diesem Zweck leicht erhalten könnte. Zwillinge von Kalkspath, Quarz und anderen Krystallen, welche zum rhomboëdrischen und quadratoktaëdrischen System gehören und bei denen die Hauptachsen der einzelnen Krystalle parallel sind, eignen sich besonders gut, um zu zeigen, dass nach allen Richtungen perpendikulär gegen die Achse die Ausdehnung gleichmässig stattfindet; ebenso kann man die Zwillinge des regulären Systems benutzen, um die Gleichmässigkeit der Ausdehnung derselben nach allen Richtungen zu beweisen.

Ehe ich die Zwillinge für diesen Versuch anwandte, habe ich verschiedene Substanzen mit Glas zusammen schleifen lassen, so dass die Flächen des Glases mit denen der Krystalle genau in einer Ebene lagen, und beide zusammen alsdann erwärmt; auch vermittelst dieser Methode kann man die ungleiche oder gleiche Ausdehnung sehr leicht zeigen, sie ist aber schwer auszuführen, da man nur wenige Substanzen, mit Glas zusammengelegt, gut schleifen oder poliren kann und einen sehr geschickten Arbeiter dazu bedarf. Ich habe sie früher insbesondere zu Messungen angewandt; sie steht aber in dieser Hinsicht denjenigen, welche ich gleich nachher anführen werde, sehr nach.

Eine dieser sehr sinnreichen Methoden verdanke ich Herrn Miller aus Cambridge; so viel ich weiss, hat er sie nicht bekannt gemacht. Er legt zwei Kalkspathstückchen, welche man am zweckmässigsten von gleicher Grösse wählt, etwa mit Flächen von einem halben Quadratzoll, mit zwei Flächen zusammen und stellt sie in eine eiserne Fassung, in

welcher sie durch zwei kleine Fäden zusammengehalten werden; zweckentsprechende Flächen bilden einen einspringenden Winkel; man wählt alsdann einen gut erleuchteten Gegenstand und stellt den Apparat so, dass man das Bild des Gegenstandes, indem es von der einen auf die andere Fläche geworfen wird, also durch doppelte Reflexion erblickt. Ein Bild, welches man so durch doppelte Reflexion erhält, erkennt man leicht daran, dass es bei kleinen Wendungen des Apparates sich nicht verändert. Die eiserne Fassung, welcher man einen Stiel giebt, taucht man in erhitztes Quecksilber, stellt nachher den Stiel auf ein Stativ; man wird alsdann finden, dass beim Erkalten das Bild fortdauernd seine Stelle verändert, und zwar so, dass der einspringende Winkel spitzer wird als die Winkel des Krystalls.

Es sei a ein weit entfernter Gegenstand, b das Auge, PPP die Flächen des Krystalls. Wenn der Winkel n eine Veränderung erleidet,



so erleidet a″ und b″ sie auf dieselbe Weise, und man kann vermittelst dieser Methode den Winkel der Veränderung des einen Krystalls vervierfachen.

Ausser diesen Methoden, bei welchen man durch Winkelunterschiede, welche man beobachten kann, die ungleiche Ausdehnung ermitteln kann, führen noch andere Erscheinungen darauf. Verschiedene Substanzen nämlich zerfallen, wenn man sie geschmolzen hat und hat krystallisiren lassen, bei einer gewissen Temperatur zu einem feinen Staub; Herschel hat auf eine solche Erscheinung beim schwefelsauren Kupferoxyd und Ammoniak aufmerksam gemacht. Beim sauren chromsauren Kali, auf dessen Zerfallen ich von Wöhler aufmerksam gemacht worden bin, lässt sich diese Erscheinung am gründlichsten beobachten. Wenn man nämlich saures chromsaures Kali schmilzt und nachher schnell erkalten lässt, so erhält man zuerst eine krystallinische Masse, welche beim Erkalten zu Staub zerspringt; wenn man sie dagegen sehr langsam erkalten lässt, so dass sich einzelne grosse Krystalle bilden können, so zerfallen die einzelnstehenden Krystalle nicht. Wenn Krystalle, deren ungleiche Ausdehnung nach verschiedenen Richtungen einigermaassen bedeutend ist, sich nach verschiedenen Richtungen, wie

es bei einer flüssigen Masse, welche erkaltet, stets der Fall ist, aneinanderlegen, so muss beim Erkalten ein Sprung entstehen, der, wenn er bis zu einem bestimmten Punkte sich steigert, ein Zerreissen der ganzen Masse bewirkt; man braucht sich nur vorzustellen, was stattfindet, wenn zwei Krystalle von Quarz so miteinander verbunden sind, dass ihre Achsen einander perpendikulär sind. Da beim Erkalten der eine Krystall sich weniger nach der bestimmten Richtung zusammenzieht als der andere Krystall, so wird bei einer gewissen Grösse der Zusammenziehung sich der eine Krystall vom anderen losreissen. Scheiden sich beim Erkalten des geschmolzenen chromsauren Kalis einzelne Krystalle aus, so zerfallen diese nicht; ich habe ihre Form bestimmen können, sie ist dieselbe wie die der Krystalle, welche man aus der wässerigen Auflösung erhält. Das Zerfallen des sauren chromsauren Kalis rührt daher nicht von einer Anordnung der einzelnen Theile zu einer zweiten Form, wie dieses beim Schwefel stattfindet, welcher dadurch zwar nicht zerfällt, aber so zerreiblich wird, dass man deutlich sieht, wie sein Zusammenhang zerstört worden ist. Am deutlichsten sieht man dieses Zerfallen, welches durch eine Umänderung der Form bewirkt wird, beim Erhitzen des Aragonits und beim Erkalten des Quecksilberjodids; ich wurde auf das Zerfallen des letzteren bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts des Quecksilberjodiddampfes aufmerksam, obgleich es schon früher von Hales beschrieben worden ist; eine genaue Untersuchung zeigt, dass das gelbe Quecksilberjodid eine andere Form als das rothe hat.

Zur genauen Bestimmung der Winkelveränderung, welche die ungleiche Ausdehnung durch die Wärme hervorbringt, oder wodurch man diese bestimmen kann, habe ich künstlich ähnliche Zusammenstellungen gemacht, wie die Krystallisationskraft sie in den Zwillingen hervorbringt. Zu genauen Bestimmungen sind diese künstlichen Zusammenstellungen stets besser als die Zwillinge selbst, wenn man diese erhalten kann, weil die einzelnen Krystalle stets vollkommen ausgebildet und in der ganzen Masse gleichmässiger sind, als wenn sich Zwillinge gebildet haben. Ich habe gewöhnlich zwei natürliche Flächen ganz eben schleifen lassen, diese aneinander gekittet und perpendikulär gegen die Verbindungsebene zwei parallele Flächen schleifen lassen; beim Schleifen muss man die Flächen mit einem leicht schmelzbaren Kitt verbinden; man trennt sie nachher wieder und verbindet sie mit der dünnsten Schicht einer Auflösung von Hausenblase in verdünntem Spiritus, wozu man eine Auflösung von Mastix in Alkohol hinzusetzt. Nachdem der Kitt fest geworden ist, erhitzt man den Krystall bis zur Kochhitze des Wassers. Da die Winkelveränderung auf den beiden einander parallelen entgegengesetzten Flächen beobachtet wurde, so würde, wenn der Kitt störend auf die Ausdehnung wirkte, was jedoch sich bei keiner Beob-

achtung zeigte, dadurch, dass man die beiden entgegengesetzten Flächen beobachtet, der Fehler aufgehoben.

Die Erwärmung des Krystalls muss in einem Apparat geschehen, welcher mit solchen Vorrichtungen versehen ist, dass man den Krystall genau einstellen kann, damit man die reflektirten Bilder vermittelst eines feststehenden Fernrohrs beobachten kann. Ausserdem muss man den Krystall um seine Achse drehen, damit man beide Seiten beobachten kann und vermittelst einer Schraube genau einstellen kann. Der Apparat selbst besteht aus einem Cylinder mit doppelten Wänden und Deckel, er wird mit einem Vorsetzer, worin ein dünnes Glimmerblatt eingekittet ist, dicht verschlossen.

Wenn der Krystall richtig eingestellt ist, welches zuerst vermittelst eines Visirapparates geschieht, so bestimmt man mit der Mikrometerschraube den Abstand der Bilder der Flächen, und die Temperatur des Apparates, welches vermittelst eines Thermometers geschieht, das durch den Deckel geht und bis auf den Krystall herunter gesenkt werden kann. Den Apparat erhitzt man darauf langsam mit Wasserdämpfen, welche zwischen den doppelten Wänden eintreten und durch ein Rohr abgeleitet werden. Wenn das Thermometer eine Viertelstunde eine konstante Temperatur zeigt, so beobachtet man wiederum die Entfernung der Bilder und setzt das Erhitzen so lange fort, bis der Abstand der Bilder sich nicht mehr verändert. Thermometer und Krystalle haben alsdann dieselbe Temperatur.

Mit Wasserdämpfen erreicht der Apparat die Temperatur von 94°, mit Alkoholdämpfen die von 74°; man ist, wenn man bei diesen beiden Temperaturen beobachtet, in Stand gesetzt, zu bestimmen, ob die ungleiche Ausdehnung mit der Temperatur regelmässig steigt.

Zur Beobachtung der Bilder kann man sich eines dreifüssigen Fernrohrs bedienen, welches man mit einem so langen Auszuge versieht, dass man Gegenstände auf 18 bis 20 Fuss Entfernung damit beobachten kann. Als Gegenstand dient ein Fadenkreuz, welches in einer Spalte befestigt ist; die eine Seite der Spalte kann man mit einer Schraube öffnen, und die Grösse der Oeffnung genau messen. Der Mittelpunkt des Fadenkreuzes steht perpendikulär über der Mitte des Objektivs. Den Abstand der Bilder bestimmt man mit zwei perpendikulären Fäden, welche vermittelst zweier Mikrometerschrauben, welche mit getheilten Köpfen versehen sind, voneinander entfernt und übereinander gestellt werden können; da bei keinem Krystall die Lage der Flächen sich um mehr als 20″ verändert, so bleiben die beiden Bilder stets im Fernrohr.

In zwei Fällen sind die Neigungen der reflektirenden Flächen gegeneinander leicht zu bestimmen; wenn entweder der Gegenstand, dessen Bild man reflektiren lässt, unendlich weit entfernt ist, oder wenn er

perpendikulär über dem Mittelpunkt des Objektivs ist. Ist der Gegenstand unendlich weit entfernt, so erhält man einen doppelt so grossen Abstand der Bilder als im anderen Falle. Ich glaube nicht, dass es je zweckmässig sein kann, einen solchen Gegenstand, welchen man nie gehörig beleuchten kann, für diese Beobachtung zu wählen. Ist der Gegenstand perpendikulär über dem Objektiv, so ist der Winkel, welchen die reflektirenden Flächen miteinander machen, der Neigung zweier auf denselben perpendikulären Linien gleich.

Um diese zu bestimmen, musste der Werth der Mikrometerschraube ermittelt werden; von ihrer Richtigkeit überzeugt man sich leicht durch die gewöhnlichen Mittel. Indem ich einen Maassstab auf den Objektträger eines Plösselschen Mikroskopes stellte und mit diesem die Entfernung der Mikrometerfäden, welche ich um eine bestimmte Anzahl Umdrehungen der Schraube voneinander entfernt hatte, verglich, fand ich, dass $3\frac{54}{100}$ Umdrehungen 1 mm gleich waren. Die Entfernung des Gegenstandes vom Mittelpunkt der Scheibe des Apparates betrug 2,8245 m und die Entfernung der Mikrometerfäden bis zum Mittelpunkt des Apparates 2,8245 + 0,96321 m. Stellte ich einen Spiegel mit seiner Belegung perpendikulär auf die Mitte der Scheibe und maass vermittelst der Mikrometerfäden eine Spaltöffnung von 3,90 mm, so betrug diese 235,25 Theile des Kopfes der Mikrometerschraube. Demnach ist $1'' = 1{,}644$ Theile des Kopfes der Schraube.

Ob die beiden Flächen der zusammengelegten Krystalle einspringende Winkel oder ausspringende Winkel bilden, erkennt man daraus, dass, wenn die rechte Fläche des Krystalls verdeckt wird, bei einspringendem Winkel das linke Bild im Fernrohr und bei ausspringendem das rechte verschwindet.

Bei jeder einzelnen Beobachtung ist noch zu berücksichtigen, dass, wenn die Dicke der zusammengelegten Krystalle zu berücksichtigen ist, man alsdann bei der Bestimmung des Werthes der Mikrometerschraube nicht von der Mitte der Platte des Apparates ausgehen darf; die Dicke bringt man bei der Berechnung in Rechnung.

Ich habe durch diese Methode die Bestimmungen, welche ich früher durch Messung des ganzen Winkels gemacht habe, bestätigt erhalten und nur unwesentliche Abweichungen bekommen, so dass diese Methode nur dazu gedient hat, um damit genauere Resultate zu geben, was bei einer so wichtigen Untersuchung, die mit so vielen Schwierigkeiten verknüpft war, der jetzige Standpunkt der Wissenschaft zu erfordern schien. Bei einigen Substanzen, z. B. beim Quarz, sowie überhaupt bei den Krystallen, welche nur eine geringe Winkelverschiedenheit zeigen, habe ich diese Methode mit Erfolg anwenden können.

Um einige Beispiele anzuführen, welche die Genauigkeit dieser Methode zeigen, will ich einige Substanzen wählen, bei denen ich früher keine so genauen Bestimmungen habe machen können.

Beim Bitterspath betrug der Abstand der Bilder der einen Seite 963 Theile, der der anderen $967\frac{1}{2}$ bei $15\frac{2}{3}°$; bis 94° erwärmt bei der einen Seite 1569, bei der anderen 1576. Bei der einen Seite betrug der Abstand danach 606, bei der anderen $608\frac{1}{2}$ Theile; die Differenz der beiden Bestimmungen beträgt demnach nicht zwei Sekunden. Auf 100° berechnet, wird nach diesen Beobachtungen die Veränderung der Neigung beider Flächen gegeneinander 7′ 53″ betragen, und dadurch wird der stumpfe Winkel des Rhomboëders um 4′ 39,22″ spitzer.

Beim Quarz betrug die Differenz des Abstandes der Bilder von 0 bis 100° = 366,6 Theilstriche.

Beim Aragonit die der Endflächen 1065,5 = 10′ 48″, die der Seitenflächen bei einem Zwilling 355,4.

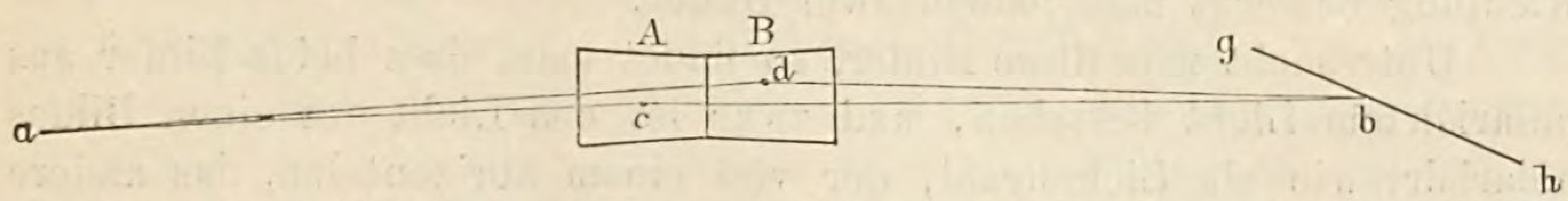
Die ungleiche Ausdehnung der krystallisirten Körper durch die Wärme, mithin die Veränderung der Krystallform, welche unbestritten von der chemischen Zusammensetzung abhängig ist, führt offenbar darauf, dass die Wärme nicht Repulsion von Atomengruppen, sondern der Atome selbst und zwar derjenigen, welche wir als einfache ansehen, bewirkt. Sie erklärt vollständig, warum isomorphe Substanzen in einigen Verbindungen eine Verschiedenheit in den Winkeln ihrer Form zeigen, während sie in anderen eine vollkommene Uebereinstimmung zeigen. Vergleicht man auch das spezifische Gewicht solcher isomorphen Substanzen, welche eine grosse Verschiedenheit in den Winkeln zeigen, und in der ungleichen Ausdehnung durch die Wärme, z. B. das der kohlensauren Bittererde oder des kohlensauren Eisenoxyduls mit dem der kohlensauren Kalkerde, so findet man, dass die Materie in jenen viel verdichteter ist, dass also dasselbe bei der Entstehung der kohlensauren Bittererde stattgefunden hat, was noch jetzt stattfindet, wenn diese kohlensauren Salze erkaltet werden, dass diese Zusammenziehung nach der Hauptachse stärker stattfindet als nach den anderen Richtungen. Dies lässt sich nicht allein bei den kohlensauren, sondern auch bei den schwefelsauren Salzen, deren Krystallform und Ausdehnung durch die Wärme man bestimmen kann, leicht nachweisen.

50.

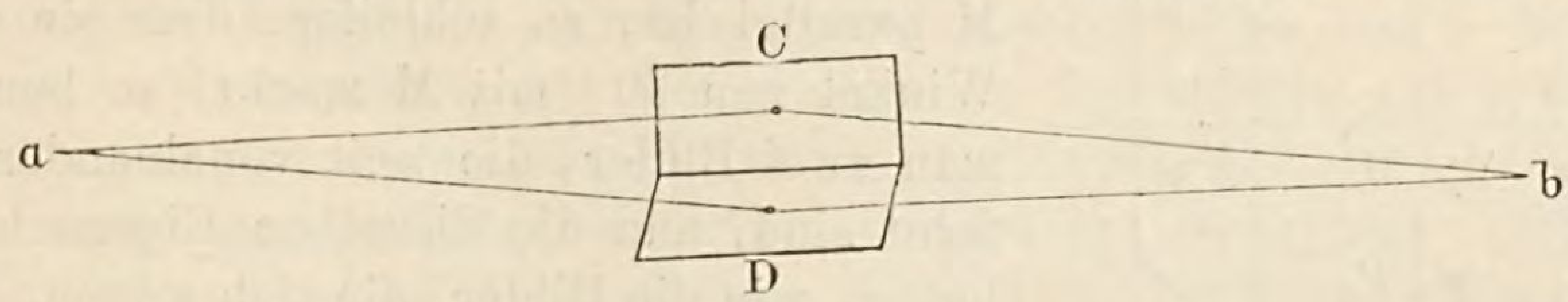
Ueber eine Bestimmungsart der doppelten Brechung.

(Nach einem im Nachlass vorgefundenen Manuskript ohne Datum wortgetreu wieder gegeben. Zeit der Fertigstellung ist wahrscheinlich nicht lange nach Abhandlung 48.)

Wenn man das von irgend einem Punkt a ausstrahlende Licht auf zwei Spiegel, die perpendikulär stehen und über einen sehr kleinen Winkel geneigt sind, fallen lässt und man sich in einiger Entfernung davon, in b, stellt, so wird man, wenn das Licht rothes war,



folgende Erscheinung bemerken: Liegt der Punkt b nämlich so, dass acb = adb ist, das Licht also von den Spiegeln A und B den gleichen Weg durchlaufen hat, so ist der Punkt b schön roth, ein wenig von b nach g und h hin ist vollkommenes Schwarz, etwas weiter wieder intensives Roth, dann wieder schwarz, und so wechselt roth und schwarz ab. Nimmt man gewöhnliches Licht, so ist in b intensives Weiss, dann etwas weiter unten schwarz und dann scheinen nach beiden Seiten die Farben, die unter dem Namen der Newtonschen Farbenringe oder Farben der dünnen Blättchen bekannt sind. Man macht diesen Versuch



am besten in einem finsteren Zimmer, in welches man das Sonnenlicht durch eine kleine Oeffnung, in der sich die Lupe befindet, fallen lässt; den Fokus der Lupe bildet alsdann der Lichtpunkt. Lässt man das Licht durch ein rothes Glas gehen, so erhält man rothes Licht; in b sieht man die Erscheinung am besten, wenn man eine Lupe mit grossem Fokus nimmt.

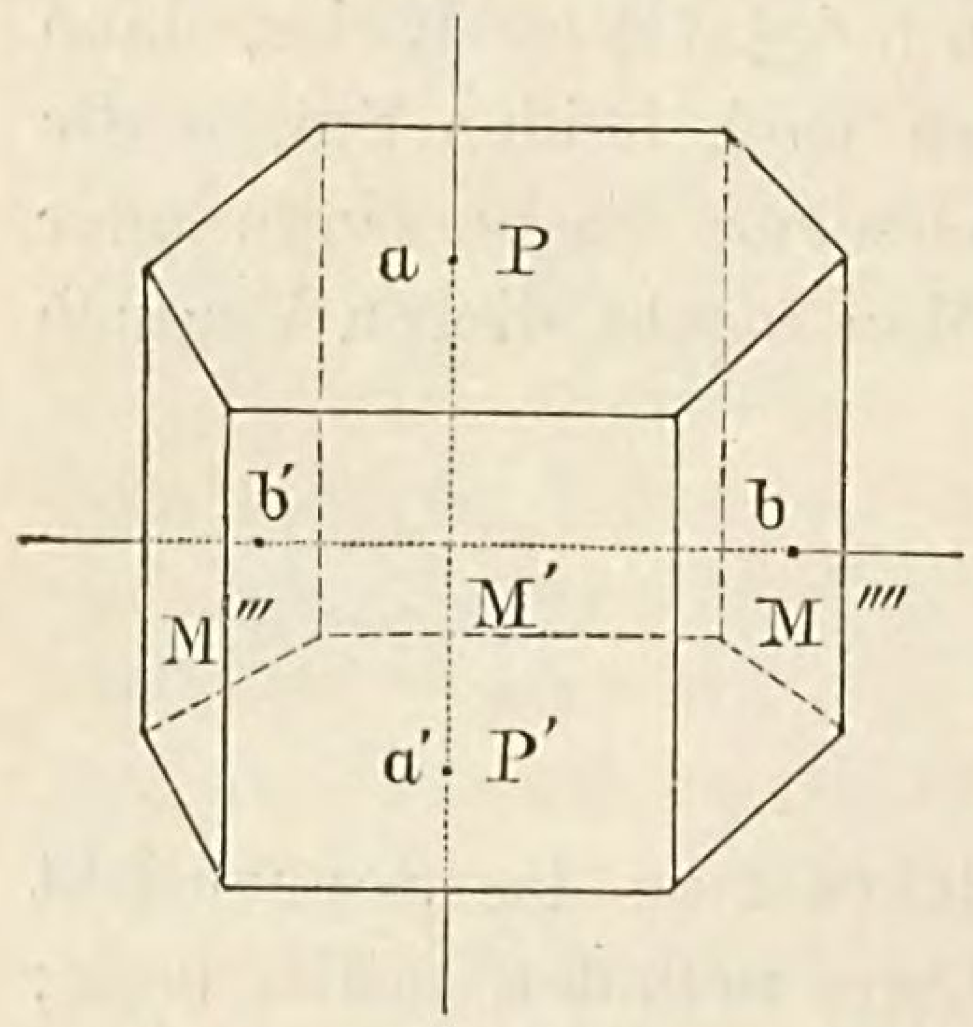
Stellt man jedoch die Spiegel CD so, dass der eine Spiegel horizontal, der andere perpendikulär steht, so bemerkt man die oben erwähnte Erscheinung der Farben nicht.

Diese Erscheinung zeigt sich stets, welches auch die Neigung der Spiegel gegen den Strahl war, so auch wenn z. B. die Neigung so war, dass das Licht polarisirt wurde. Hieraus folgt, dass zwei Lichtstrahlen,

wenn sie von zwei Flächen reflektirt werden, die 90° miteinander machen, nicht die erwähnte Farbenerscheinung zeigen; die Undulationstheorie erklärt dies auf eine genügende Weise.

Wenn ein Lichtstrahl durch einen krystallisirten Körper, der nicht zum regulären System gehört, hindurchgeht, so wird er in zwei Lichtstrahlen getheilt, die nach den verschiedenen Richtungen, nach denen sie durch den Krystall hindurchgehen, entweder ganz voneinander getrennt erscheinen oder in einerlei Richtung sich befinden. Wenn z. B. ein Lichtstrahl durch eine sechsseitige Säule von Apatit oder Beryll nach der Richtung aa′ hindurchgeht, so wird nur ein Bild sich zeigen; ebenso wird nach der Richtung bb oder welche Richtung perpendikulär gegen a′ man nehmen mag, nur ein Bild sich zeigen; nach jeder anderen Richtung bemerkt man jedoch zwei Bilder.

Untersucht man diese Bilder, so findet man, dass beide Bilder aus polarisirtem Licht bestehen, und zwar ist das Licht des einen Bildes polarisirt wie ein Lichtstrahl, der von einem horizontalen, das andere wie ein Lichtstrahl, der von einem perpendikulären Spiegel reflektirt wäre. Die Polarisationsrichtungen der beiden Bilder machen einen rechten Winkel miteinander.



Lässt man die untere Fläche P′, die der oberen P parallel ist, so schleifen, dass sie einen Winkel mit dem oberen P macht, z. B. von 30°, so sieht man dessenungeachtet, wenn man den Lichtstrahl in der Richtung aa′ durchgehen lässt, keine zwei Bilder; lässt man aber die Fläche M‴, die der Fläche M parallel ist, so schleifen, dass sie einen Winkel von 30° mit M macht, so bemerkt man zwei Bilder, die weit voneinander entfernt sind, und die dieselben Eigenschaften haben, wie die Bilder, die sich zeigen, wenn das Licht nach anderen Richtungen durch den Krystall geht. Daraus folgt, dass in der Richtung aa′, die man die Achse der doppelten Strahlenbrechung nennt, keine Zertheilung des Lichtes stattgefunden habe, dass es sich also nach dieser Richtung ebenso verhält, als wenn es durch einen nicht krystallisirten Körper gegangen wäre. Nach bb′ aber war die Richtung der beiden Bilder dieselbe geblieben; es erschien daher nur ein Bild, allein beide Bilder waren wirklich im Krystall einzeln vorhanden, wie dies sich beim Heraustreten zeigte, das eine Bild, um im Sinne der Undulationstheorie zu sprechen, bleibt hinter dem anderen zurück.

Wenn man nun eine Quarzplatte so dünn schleift, mit zwei parallelen Flächen nach der Richtung bb, dass beim Heraustreten der

horizontal und perpendikulär polarisirte Lichtstrahl nur um so viel voneinander entfernt sind, wie dies bei acb und adb (s. S. 437) der Fall ist, wenn sich der Beobachter von b nach g und nach h fortbewegt, so müsste man dieselben Farben sehen; dies müsste z. B. bei einer Quarzplatte von sehr geringer Dicke eintreffen. Diese Farben erzeugen sie jedoch nicht, weil die beiden Bilder sich in demselben Verhältniss zueinander befinden, wie der leuchtende Punkt bei C D; sie verhalten sich nämlich wie zwei Bilder, wovon das eine von einem horizontalen, das andere von einem perpendikulären Spiegel reflektirt wäre.

Nimmt man einen Krystall, als Prisma geschliffen, wie ich soeben ausgeführt habe, so zeigt dieser Krystall zwei Bilder; untersucht man nun jedes Bild wieder für sich, z. B. das horizontal polarisirte, und lässt es durch einen ähnlichen Krystall durchgehen, so bemerkt man, wenn die Richtung der Achsen beider Krystalle dieselbe bleibt, nur ein Bild, und zwar ein horizontal polarisirtes. Wendet man aber den Krystall ein wenig, so erscheint ein zweites schwaches Bild; hat man ihn um 45° gewendet, so ist dieses Bild ebenso stark wie das erste, und wendet man ihn um 90°, so verschwindet das erste und das zweite bleibt nur zurück; dies zweite ist aber perpendikulär polarisirt.

Diese Thatsache benutzt man nun, um die Farben sichtbar zu machen; von einem Spiegel lässt man z. B. horizontal polarisirtes Licht auf eine dünne Quarz- oder Gypsplatte fallen, und zwar so, dass die Achse mit der Polarisationsebene einen Winkel von 45° macht; die Hälfte des durch den Krystall gegangenen Lichtes ist also horizontal, die andere perpendikulär polarisirt. Wenn man nun das durch die Quarz- oder Gypsplatte durchgegangene Licht durch einen Krystall auffängt, dessen Achse mit der Achse der Quarzplatte einen Winkel von 45° macht, so wird die Hälfte des horizontal polarisirten und die Hälfte des perpendikulär polarisirten Lichtes horizontal polarisirt werden und im horizontal polarisirten Bilde dieselben Farben wie in den ersten Spiegeln zeigen. Die andere Hälfte des horizontal polarisirten und die andere Hälfte des perpendikulär polarisirten Lichtes werden nun das perpendikulär polarisirte Bild ausmachen. Da eine solche Einrichtung die Theorie gut erläutert, aber bei der Ausführung beschwerlich sein würde, so wählt man statt des zweiten Prismas und des krystallisirten Körpers einen Turmalin, der nur das perpendikulär polarisirte Licht durchlässt oder auch eine unter dem Polarisationswinkel des Glases perpendikulär gestellte Platte, die nur das perpendikulär polarisirte Licht reflektirt. Der Turmalin ist am bequemsten, weil man ihn sehr nahe ans Auge bringen kann und ein grösseres Gesichtsfeld dadurch erhält.

Die beiden Bilder, die also durch einen Krystall in der Richtung perpendikulär der Hauptachse der doppelten Strahlenbrechung gebildet werden und die einerlei Richtung haben, von denen das eine horizontal, das andere perpendikulär polarisirt ist, werden das horizontale in ein perpendikulär, und das perpendikuläre in ein horizontal polarisirtes umgeändert werden, wenn man den Krystall mit einem anderen unter 90° kreuzt. Wenn man daher eine Platte Quarz von einer bestimmten Dicke, z. B. 1 Zoll, mit einem anderen Quarz von 1 Zoll kreuzt, so wird das in der ersten Platte horizontal polarisirte Bild in der zweiten Platte perpendikulär polarisirt werden, und das in der ersten Platte perpendikulär polarisirte wird in der zweiten horizontal polarisirt werden; und zwar würden, da die beiden Platten vollkommen gleich dick sind, die beiden Strahlen, wenn sie aus der zweiten Platte herauskommen, gleiche Veränderung erlitten und gleiche Massen durchlaufen haben, sich daher wie die beiden Lichtpunkte bei den ersten Spiegeln verhalten.

Auf diesen Thatsachen beruht das Instrument, das ich anwende. Die Entfernung beider Bilder wurde hierbei vermittelst zweier Fäden gemessen, von denen jeder auf einem besonderen Schlitten befestigt ist, und zwar auf den etwas vertieften Flächen desselben, welche einander zugekehrt sind, so dass, wenn die Schlitten übereinander geschoben werden, sie ganz nahe nebeneinander weggehen, doch ohne dass eine Berührung stattfindet; die Schlitten sind in einem Kasten so eingepasst, dass die sich berührenden Flächen derselben stets aufeinander schleifen und die Fäden vollkommen parallel bleiben; an den Schlitten sind die Mikrometerschrauben befestigt, und durch dieselben werden genau die Entfernungen gemessen.

51.

Ueber die Substanzen,

die bei gleicher chemischer Zusammensetzung verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften zeigen.

(Nach einem im Nachlass gefundenen Manuskript vom Juli 1838 wortgetreu wiedergegeben.)

Ich verstehe unter diesen Substanzen nicht solche, deren einfache Bestandtheile dieselben, in denen diese aber unter sich auf verschiedene Weise verbunden sind, z. B. der Harnstoff und das kohlensaure Ammoniak sind gleich zusammengesetzt; — in der einen Verbindung sind aber die vier Bestandtheile zusammen vereinigt, in der anderen dagegen ist der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff und der Stickstoff mit dem Wasserstoff

und diese zusammen zu kohlensaurem Ammoniak vereinigt; der Harnstoff ist ein zusammengesetzter Körper erster Ordnung, das kohlensaure Ammoniak dagegen zweiter Ordnung, — sondern ich verstehe darunter solche Verbindungen, die zu derselben Ordnung von Zusammensetzungen gehören. Von diesen Verbindungen hat Berzelius viele Beispiele entdeckt. Der Gadolinit z. B., der so wie er in der Natur gefunden wird, durch Säuren zersetzt wird, verliert diese Eigenschaft, wenn er geglüht wird, so dass die einzelnen Theile, woraus er besteht, sich inniger beim Glühen verbinden. Bei jeder chemischen Verbindung wird Wärme frei; je enger die Verbindung wird, um desto grösser ist die Wärmeentwickelung. Kupfer erglimmt, wenn es sich mit Sauerstoff verbindet; wird dem Kupferoxyd der Sauerstoff durch Wasserstoff entzogen, so findet Entwickelung von Wärme und Licht statt. Entzieht Kalium dem Wasser Sauerstoff, so findet noch einmal Entwickelung von Wärme und Licht statt. So muss auch, wenn beim Glühen des Gadolinits sich die einzelnen Bestandtheile näher verbinden, Wärme frei werden. Berzelius hat gezeigt, dass diese so bedeutend ist, dass der Gadolinit bei dieser innigen Verbindung bis zum Rothglühen erhitzt wird. Nicht allein bei so zusammengesetzten Mineralien, sondern bei vielen Oxyden und Salzen hat Berzelius ähnliche Erscheinungen entdeckt. Eisenoxyd, Chromoxyd, auf nassem Wege dargestellt und bis zu einem bestimmten Punkte erhitzt, fangen noch einmal an zu glühen, nehmen aber an Gewicht weder ab noch zu, denn der Versuch gelingt ebenso gut in verschlossenen als offenen Gefässen; aber auch die chemischen Charaktere der Substanzen sind verändert; beide waren vorher leicht löslich in Säuren, nach dem Glühen sind sie schwer löslich; antimonsaures Kupferoxyd verglimmt gleichfalls; vor dem Glühen kann man das Salz durch die schwächsten Säuren zersetzen, nach dem Glühen nicht einmal durch die stärksten. Man sieht daraus, wie ein und dieselbe Säure, je nachdem die Temperatur verschieden ist, zu den schwächsten und stärksten gehören kann; diese Erscheinung, die bei der Antimonsäure von wenigem Einfluss ist, hat, da sie auch bei der Kieselerde stattfindet, ein grosses Feld neuer Entdeckungen geöffnet. Die Kieselerde hat allerdings bei der gewöhnlichen Temperatur eine schwache Verwandtschaft zu den Basen, bei einer erhöhten verjagt sie die Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Natron. Nimmt man die Antimonsäure oder die Kieselerde aus den Verbindungen, in denen sie mit den Basen durch schwache oder durch sehr starke Verwandtschaft verbunden war, so erhält man sie aus beiden Verbindungen mit ganz denselben Eigenschaften. Es wäre interessant, eine Säure oder Basis zu finden, die nach der Temperatur der Verbindung andere Eigenschaften zeigt, wenn sie aus einer innigen, andere, wenn sie aus weniger innigen Verbindungen ausgeschieden wird. Ein Streit

zwischen Gay-Lussac und Berzelius über die Oxyde des Zinns hat Berzelius Gelegenheit gegeben, eine solche Entdeckung beim Zinnoxyd zu machen. Zinnoxyd, mit Salpetersäure hergestellt, hat ganz andere chemische Eigenschaften als das Zinnoxyd, was man durch Chlor erhält. Jenes löst sich in Schwefelsäure auf, dieses nicht; jenes löst sich in Salzsäure auf, so viel man nur zersetzen mag, dieses nur, wenn überschüssige Säure vorhanden ist. Beide lösen sich in kaustischen Alkalien auf und werden daraus durch Säure wieder ausgeschieden, behalten aber dieselben Eigenschaften, die sie vorher besessen, bei. Wir haben im Zinnoxyd also eine Substanz, die, je nachdem sie auf verschiedene Weise dargestellt wird, verschiedene Eigenschaften zeigt und auch in ihren Verbindungen, und wenn sie daraus wieder abgeschieden wird, diese verschiedenen Eigenschaften beibehält. Zinnoxyd, durch Chlor dargestellt, wird in das andere, was durch Salpetersäure dargestellt worden ist, durch blosses Digeriren mit Salpetersäure verwandelt, ohne an Gewicht zuzunehmen. Das Zinnoxyd ist eine indifferente Substanz und bietet wenig Verbindungen mit Basen oder Säuren, in denen besondere Eigenschaften und Erscheinungen zu beobachten sind; die Verbindung von Chlorzinn mit Salmiak krystallisirt; eine Auflösung von Zinnoxyd, das durch Salpetersäure dargestellt worden ist, in Salzsäure liefert keine krystallisirte Verbindung mit Salmiak.*) Aehnlich verhält sich die Phosphorsäure, wie neuere Versuche gezeigt haben.... Das neutrale pyrophosphorsaure Kali kann man sowohl dadurch, dass man pyrophosphorsaures Silberoxyd mit Schwefelkalium digeriren lässt, als durch Glühen des neutralen phosphorsauren Kalis erhalten, es krystallisirt aber nicht. Glüht man das saure phosphorsaure Kali, so erhält man ein unlösliches Salz. Versucht man das saure pyrophosphorsaure Kali oder Natron so darzustellen, dass man zum neutralen so viel Säure hinzusetzt, dass die Hälfte der Basis gesättigt ist, so hat sich die Pyrophosphorsäure in Phosphorsäure umgeändert. Trennt man die Pyrophosphorsäure aus dem pyrophosphorsauren Silber durch Schwefelwasserstoff, so erhält man gewöhnliche Phosphorsäure. Da auf diese Weise die geglühten phosphorsauren Salze gleichfalls nicht eine hinreichende Reihe von Erscheinungen geben, um dadurch viele wichtige Fragen zu beantworten, so habe ich alle Säuren und einige ihrer Verbindungen auf mannigfaltige Weise behandelt, aber bei keiner Reihe eine ähnliche Erscheinung beobachtet, wenn ich davon wolfram- und molybdänsaure Salze ausnehme, deren Eigenschaften ich jedoch noch nicht genug kenne, um daraus einen Schluss wagen zu dürfen.

*) Chlorzinn, mit Quecksilberoxyd behandelt, liefert Chlorzinn, das mit Salmiak krystallisirt.

52.

Ueber die Bestimmung
des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs in ihren Verbindungen.

(Nach einem im Nachlass vorgefundenen Manuskript wortgetreu wiedergegeben.)

Kurzer Bericht in Berl. Akad. Ber. 1838, S. 118—121; ferner im Lehrb., 3. Aufl., Bd. 1, S. 125—148.

Die Methode, welche ich, um den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in ihren Verbindungen zu bestimmen, anwende, habe ich vorläufig in meinem Lehrbuch der Chemie beschrieben, ohne dass ich dort die Gründe, weswegen ich von den anderen vorgeschlagenen Methoden abgewichen bin, habe erwähnen können.

Diese Methode ist der älteren Methode von Berzelius ähnlicher wie irgend eine andere, welche sämmtlich mehr oder weniger Modifikationen derselben sind.

In ein Rohr, welches an einem Ende zugeschmolzen war, schüttete er zuerst ein Gemenge von chlorsaurem Kali mit Kochsalz, dann das innige Gemenge von chlorsaurem Kali mit der zu verbrennenden Substanz, wozu er das 10 bis 12fache geschmolzene Kochsalz hinzugesetzt hatte, und darauf schüttete er Kochsalz mit wenig chlorsaurem Kali gemengt; die zu verbrennende Substanz war sorgfältig getrocknet und wurde so warm mit den anderen Substanzen gemengt, dass kein Wasser aus der Luft angezogen werden konnte. Das offene Ende wurde alsdann zu einem dünnen Rohr ausgezogen, welches, nachdem das Rohr mit Eisenblech umwickelt war und in einen Ofen, welchen er aus Mauersteinen zusammengestellt, gelegt war, mit einer Kugel vermittelst eines Kautschukrohrs verbunden. Die Kugel wurde mit einem Chlorcalciumrohr verbunden und dieses mit einem Entbindungsrohr, welches unter eine Glocke in Quecksilber ging. In diese Glocke brachte er eine Kugel, welche mit angefeuchtetem Kalihydrat in Stücken gefüllt war, und deren Oeffnung er mit Handschuhleder zuband. Das Rohr wurde alsdann langsam von vorn nach hinten erwärmt; zuerst entwickelt sich reines Sauerstoffgas, und so wie die Hitze bis dahin gelangte, wo die zu verbrennende Substanz lag, Kohlensäure, Wasser und Sauerstoff. War die Substanz verbrannt, so entwickelte sich aus dem unten befindlichen Gemenge von chlorsaurem Kali und Kochsalz Sauerstoffgas, wodurch alle Kohlensäure und alles Wassergas aus dem Rohr herausgetrieben wurde. Was die Kugel und das Chlorcalciumrohr nach dem Versuch mehr wog als vor demselben, war Wasser, und was die Kugel mehr wog, war Kohlensäure.

Die ausgezogene Spitze wurde nach dem Versuch oberhalb des Kautschukrohrs abgebrochen, mit der Kugel und dem Chlorcalciumrohr gewogen, dann vollständig trocken gemacht und gewogen.

Diese Methode ist natürlich nicht verwendbar, um stickstoffhaltige Substanzen zu untersuchen; deswegen wandte Gay-Lussac zum Verbrennen derselben Kupferoxyd an; welches, innig gemengt mit der brennbaren Substanz und damit bis zur Rothglühhitze erhitzt, Sauerstoff davon abgiebt, so dass Kohlensäure, Wassergas und Stickstoffgas sich entwickeln. Das Kupferoxyd ist späterhin fast allgemein bei den langsamen Verbrennungen, auch der nicht stickstoffhaltigen Verbindungen angewandt. Chevreuil hat es zur Untersuchung der Fett- und Oelarten und der fettigen Säuren angewandt, indem er die zu verbrennende Substanz wog, das Verbrennungsrohr mit dem Kupferoxyd und der Substanz wog und die sich entwickelnde Kohlensäure gasförmig über Quecksilber auffing. Aus dem Maasse berechnete er das Gewicht der Kohlensäure und des darin enthaltenen Kohlenstoffs und Sauerstoffs, aus dem Gewichtsverlust des Rohres die Quantität Sauerstoff, welche das Kupferoxyd abgegeben hatte, und daraus den Wasserstoffgehalt der Substanz; in einigen Versuchen ermittelte er den Wassergehalt nach der von Berzelius angewendeten Methode. Auch Berzelius hat, seitdem das Kupferoxyd vorgeschlagen ist, dasselbe angewandt.

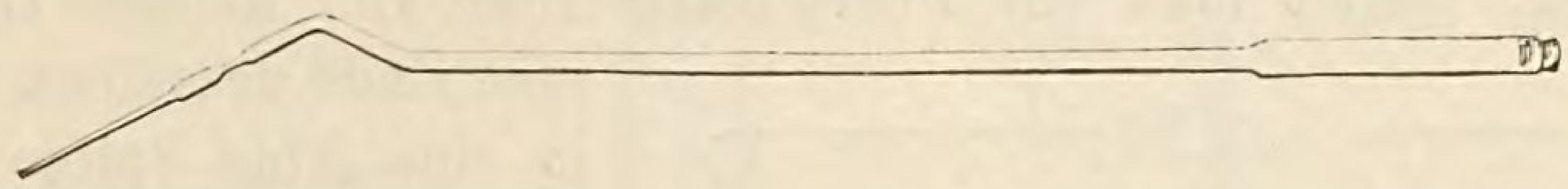
Liebig schüttet in ein an einem Ende in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr die zu verbrennende Substanz, welche er mit dem Kupferoxyd mengt, befestigt in das andere Ende einen Kork mit einem mit Chlorcalcium gefüllten Rohr und dieses mit einem Apparat mit Kaliauflösung. Wenn die Verbrennung vollendet ist, so bricht er die Spitze ab, verbindet damit ein längeres Rohr und zieht mit dem Munde so lange Luft durch das Rohr, bis alles Wassergas und Kohlensäure in den anderen Apparat getreten ist.

Verschiedene Modifikationen, welche von mehreren Naturforschern vorgeschlagen sind, werde ich bei der Auseinandersetzung meiner Methode erwähnen.

Zum Verbrennen der Substanz wende ich Kupferoxyd und chlorsaures Kali an. Das Kupferoxyd wird durch Auflösen von reinem Kupfer in reiner Salpetersäure und Zersetzen der salpetersauren Salze durch Hitze dargestellt. Die salpetersaure Auflösung wird nämlich eingedampft und, wenn sie trocken geworden ist, fein zerrieben und unter fortdauerndem Reiben soweit erhitzt, als es in einer Porzellanschale, welche in einem Sandbade steht, möglich ist. Das erhaltene feine Pulver wird alsdann bei sehr langsam gesteigerter Hitze in einem Tiegel, welchen man in einen Windofen stellt, vollständig zersetzt; den Tiegel lässt man zuletzt stark glühen, indem man der Luft freien Zutritt

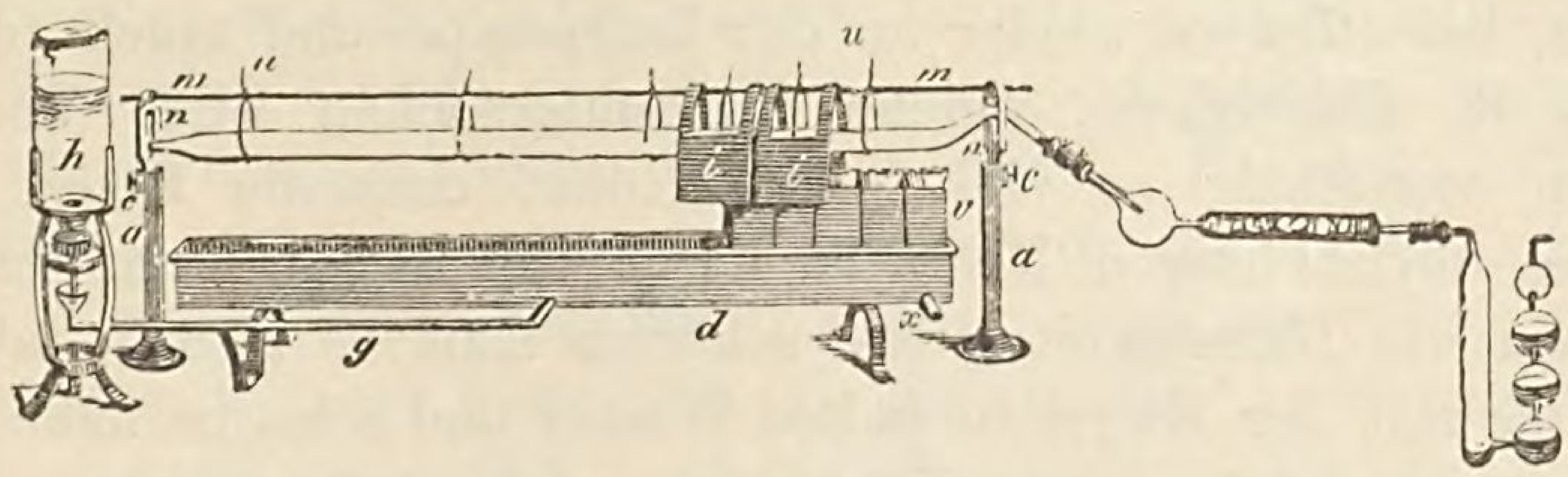
zum Kupferoxyd lässt, damit jede Spur von Salpetersäure entweicht; man erhält das Kupferoxyd um so lockerer, je langsamer man das salpetersaure Salz zersetzt; erhitzt man es rasch, so dass es schmilzt, so erhält man es dagegen als eine dichte krystallinische Masse, welche für die meisten Versuche unbrauchbar ist. Das chlorsaure Kali schmilzt man in Stangen von einem halben Zoll im Durchmesser.

Zur Verbrennung nimmt man ein Rohr von $\frac{3}{8}$ Zoll innerem Durchmesser; an das eine Ende wird ein weiteres Rohr von 4 Zoll Länge



angeschmolzen, an das andere ein engeres Rohr, welches zweimal gebogen wird, ein wenig verengt und nachher in eine Spitze ausgezogen wird.

Zum Erhitzen des Verbrennungsrohrs wende ich die von Hess angegebene Spirituslampe an; sie besteht aus einem langen vierkantigen Behälter, welcher durch ein Rohr mit einem Trichter in Verbindung

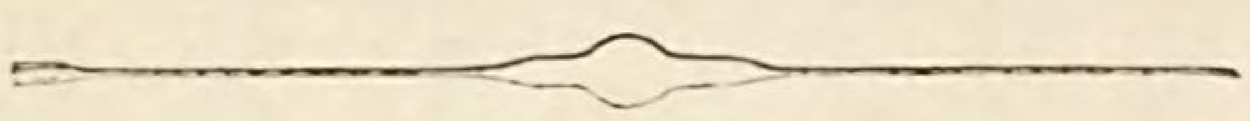


steht; eine mit Spiritus gefüllte Flasche h steht umgekehrt in einem Gestell; in dem Kork derselben ist ein Glasrohr, ähnlich dem der Berzeliusschen Auswaschvorrichtung, bei dem man das gebogene Rohr weglassen kann; sobald der Stand des Spiritus, welcher ungefähr bis zu zwei Drittel des Behälters gehen muss, darunter sinkt, so fliesst der Spiritus aus der Flasche nach, indem durch die Oeffnung a Luft hineintritt. In den Behälter werden vierkantige Hülsen von Eisenblech hineingestellt, welche mit dreimal umgelegten Drähten versehen werden.

In obiges Verbrennungsrohr schiebt man zuerst sehr dünnes Kupferblech hinein, damit das Kupferoxyd nicht in die vorderen Theile des Rohrs kommen kann, dann schiebt man einen spiralförmig gewundenen Kupferdraht hinein, und darauf füllt man es fast ganz bis zu dem weiten Ende mit Kupferoxyd, legt es in dünnes Eisenblech, welches in eisernen Drähten hängt, die an der Stange befestigt sind; diese eiserne Stange ruht auf zwei Unterlagen, welche hoch und niedrig gestellt werden können. Das weite Ende verschliesst man mit einem Kitt, worin ein gebogenes Glas steckt, und verbindet dieses mit einer Handpumpe; das

andere Ende verbindet man mit einem Rohr mit Chlorcalcium auf dieselbe Weise wie bei der Verbrennung selbst. Man zündet alsdann eine Lampe nach der anderen an, und wenn das Rohr roth glüht, so zieht man mit der Pumpe Luft durch das Rohr. Da diese Luft über Chlorcalcium streicht, so wird dadurch das Kupferoxyd vollkommen ausgetrocknet; ist dies geschehen, so lässt man das Rohr erkalten und bringt dann die zu verbrennende Substanz hinein.

Um eine gewogene Menge einer flüssigen flüchtigen Substanz zu verbrennen, nimmt man ein Thermometerrohr von dickem Glase; das eine Ende desselben zieht man in eine feine Spitze aus, das



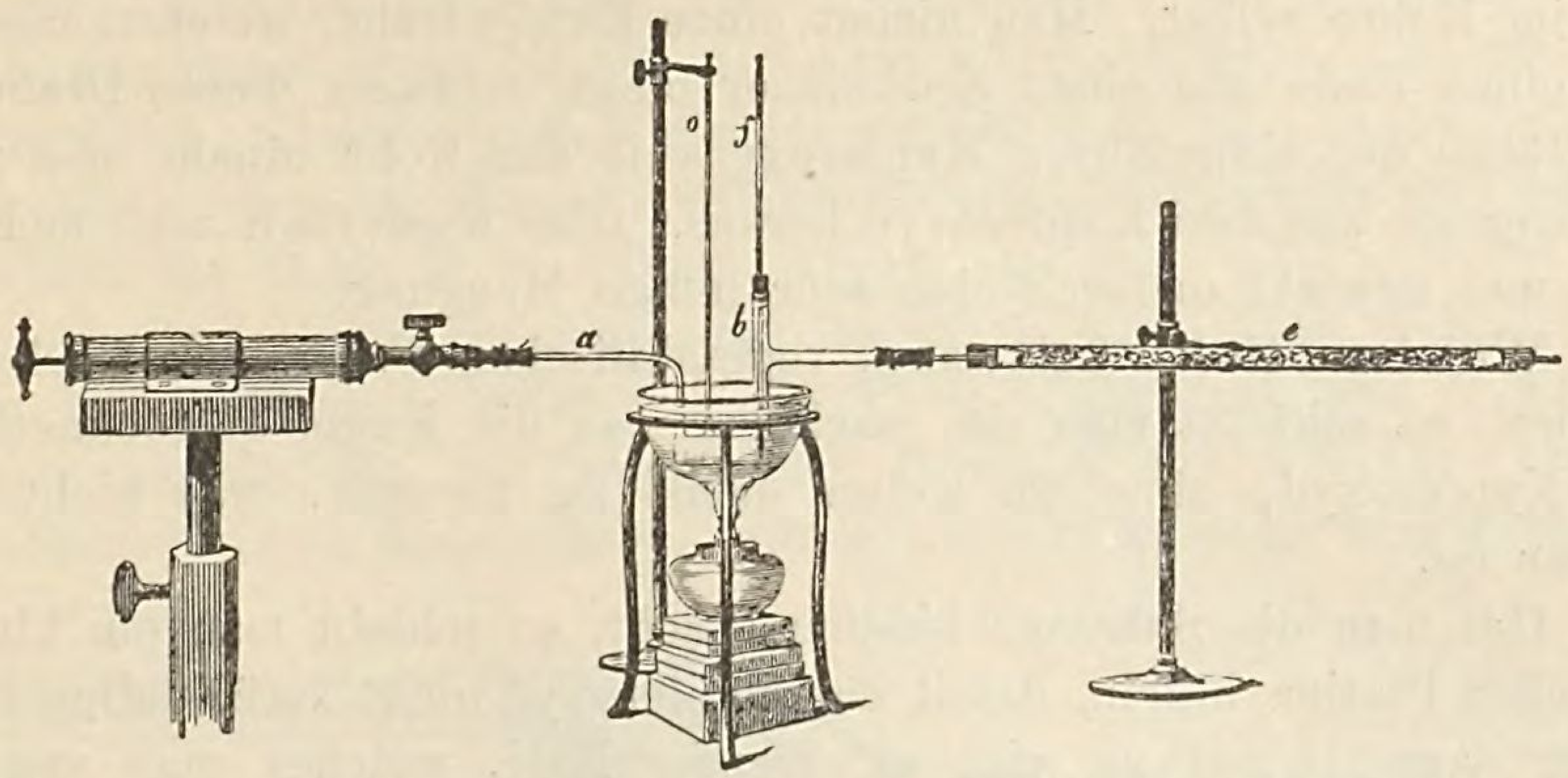
andere Ende zieht man gleichfalls aus, aber so, dass noch ein Stückchen vom Rohr daran bleibt, womit man es vermittelst eines Kautschukrohrs an der Luftpumpe befestigt. Die Mitte des Rohrs bläst man zu einer Kugel aus, so dass die Wände derselben sehr dünn sind. Durch die Kugel, indem man sie erwärmt, zieht man mit der Luftpumpe Luft hindurch, um jede Spur von Feuchtigkeit, welche beim Ausblasen hineingekommen sein könnte, wegzunehmen. Darauf bestimmt man das Gewicht des Glasrohrs, befestigt es wieder an der Luftpumpe und taucht die feine Spitze in die Flüssigkeit, welche man untersuchen will. Von dieser zieht man vorsichtig so viel in die Höhe, dass die Kugel und die Hälfte des oberen engen Rohrs damit gefüllt ist; an dem Punkt, bis zu welchem die Flüssigkeit geht, schmilzt man es alsdann ab, stellt diese Spitze mit der Kugel in kaltes Wasser und schmilzt nahe bei dem Punkt, bis zu welchem die Flüssigkeit sich zurückgezogen hat, die andere Spitze gleichfalls ab. Auf diese Weise kann man die Kugel so vollständig mit der Flüssigkeit füllen, dass, da die Ausdehnung derselben grösser ist als die des Glases, die Kugel dadurch schon bei einer Temperatur von 30 bis 40°, und zwar in der Mitte, wo das Glas am schwächsten ist, zersprengt wird. Das Gewicht der Kugel mit der Flüssigkeit und den beiden abgeschmolzenen Enden wird bestimmt; was diese mehr wiegen als das vorher abgewogene Glasrohr, ist das Gewicht der in der Kugel enthaltenen Flüssigkeit.

Feste Körper, welche sehr flüchtig sind, bringt man bei einer Temperatur, wobei sie flüssig sind, in eine solche Kugel hinein und wägt sie gleichfalls darin ab; sind sie sehr wenig flüchtig, wie z. B. die festen fettigen Säuren, so giesst man sie in kleinere Stangen, von denen man die nöthige Menge abschneidet, abwägt und ins Rohr hineinfallen lässt.

Die Untersuchung einer Substanz, welche nicht flüchtig ist, unterscheidet sich von der einer flüchtigen nur dadurch, dass man sie sich erst trocken verschaffen und dann mit dem Kupferoxyd mengen muss.

Ist sie eine Säure, so verbindet man sie mit Bleioxyd oder Silberoxyd, wenn sich die Salze besser zu einer Untersuchung als die Säure selbst eignen, und bestimmt durch einen besonderen Versuch den Gehalt an Basis.

Um den Wassergehalt der Substanz oder den ihrer Verbindung zu bestimmen, wägt man einen Apparat, welcher aus einer langgezogenen



Kugel mit zwei gebogenen Glasröhren a und b besteht. In die Kugel schüttet man die Substanz und wiegt den Apparat wieder, wodurch man das Gewicht der angewandten Substanz erhält. Die Kugel stellt man in eine Schale, welche man, wenn man die Substanz bis 100° erwärmen will, mit Wasser, wenn man sie bis 108° erwärmen will, mit einer Kochsalzauflösung, und wenn man sie bis zu 400° erwärmen will, mit eine Chlorzinkauflösung füllt. Die Auflösung von Chlorzink hat für diese Art von Versuchen die wichtige Eigenschaft, dass sie sich bis zur Verflüchtigung des Chlorzinks erhitzen lässt, ohne bei der steigenden Temperatur fest zu werden. Die Temperatur dieser Flüssigkeit steigt, wenn sie kocht, nur allmählich, weil eine bestimmte Menge Wasser verdampfen muss, damit sie um eine gewisse Anzahl Grade steigen kann. In die Flüssigkeit hängt man ein Thermometer o; das eine Glasrohr b, in welchem das Thermometer f sich befindet, verbindet man mit einem Chlorcalciumrohre, das andere Rohr a mit der Handpumpe. Die Handpumpe befestigt man in horizontaler Lage auf ein Stativ, welches man hoch und niedrig stellen kann. Indem man langsam von Zeit zu Zeit trockene Luft durch das Rohr zieht, erhält man in kurzer Zeit die Substanz vollkommen trocken. Man nimmt hierauf die Schale und die Lampe weg, spült das Rohr ab, trocknet es und nimmt es dann erst fort. Das fortgegangene Wasser bestimmt man aus dem Gewicht des Apparats.

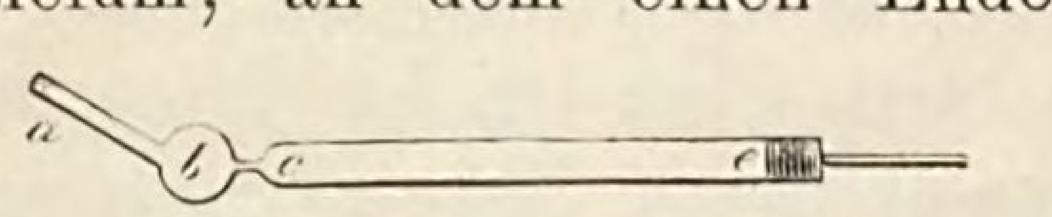
In das mit Kupferoxyd gefüllte Glasrohr schüttet man, wenn es erkaltet ist, aus der Kugel 0,300 bis 0,400 g hinein, indem man das

eine Glasrohr in das offene hintere Ende des Verbrennungsrohrs hineinsteckt, und wägt den Apparat gleich wieder. Weder Kupferoxyd noch Substanz können auf diese Weise Wasser aus der Luft aufnehmen. Zieht man das erhaltene Gewicht von dem ab, welches der Apparat nach dem Austrocknen wog, so erhält man das Gewicht der hinzugeschütteten Substanz. Die Vermengung mit dem Kupferoxyd macht man im Rohre selbst. Man nimmt einen Kupferdraht, welchen man an dem einen Ende wie einen Korkzieher biegt, schraubt diesen Draht bis zur Hälfte des eingefüllten Kupferoxyds in das Rohr hinein und zieht ihn langsam aus dem Kupferoxyd heraus. Dies wiederholt man mehrere Male und bewirkt dadurch eine sehr innige Mengung.

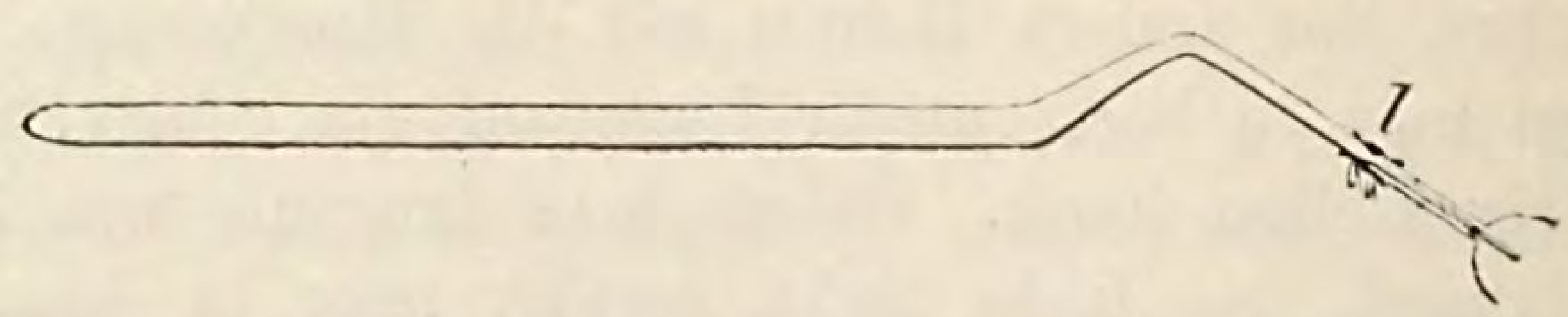
Will man Holz, Leinwand, vegetabilischen Faserstoff, Kork verbrennen, so schüttet man sie, nachdem man die Kugel getrocknet hat, zum Kupferoxyd, ohne sie weiter damit zu mengen, was nicht ausführbar ist.

Hat man die Substanz hineingebracht, so schiebt man ein kleines Blättchen Platina hinein, damit das Kupferoxyd nicht zurückfallen kann, bringt dann 15 mal so viel chlorsaures Kali, welches man von der geschmolzenen Stange abschlägt und bis 100° erwärmt, hinein, schmilzt das weite Rohr zu und biegt das innere Rohr ein wenig da, wo das weitere Rohr angeblasen ist; man hängt alsdann ohne Eisenblech das Glasrohr in den Drähten auf. Das chlorsaure Kali erhitze ich zuerst, wenn es zulässig ist, so lange, bis die Luft aus dem ganzen Rohre ausgetrieben ist und es sich mit Sauerstoff gefüllt hat.

Mit dem Verbrennungsrohr verbindet man das Rohr mit Chlorcalcium; an dem einen Ende wird es mit einem Kork, worin ein



Glasrohr steckt, verschlossen; dieser Kork wird mit einem Harzkitt vollständig überzogen, das Glasrohr ist durch ein enges Rohr, vor welches man, ehe man das Chlorcalcium einschüttet, ein wenig Baumwolle legt, damit kein Chlorcalcium in die Kugel fallen kann, mit einer Kugel verbunden; an das andere Ende der Kugel ist ein Glasrohr

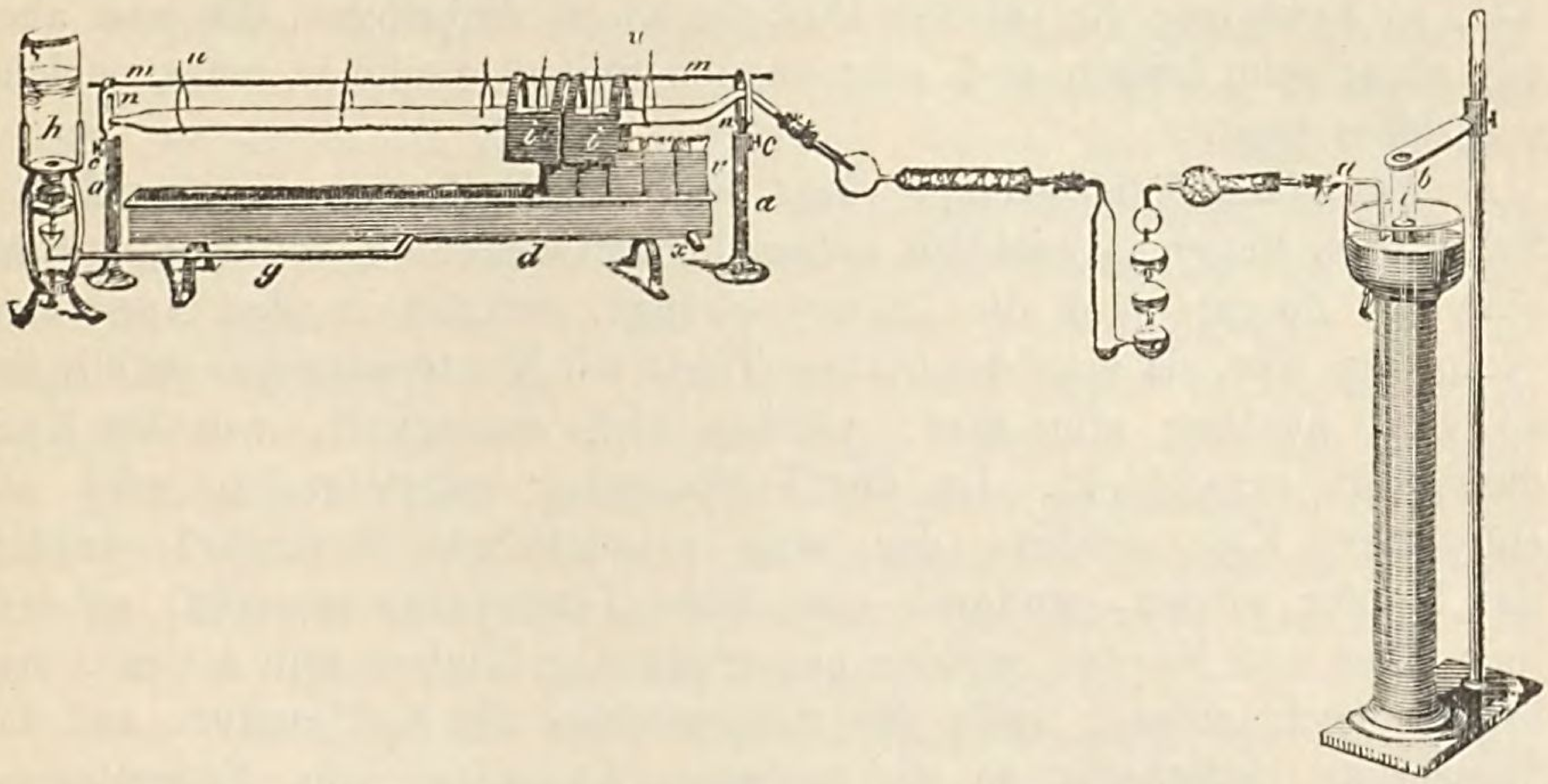


angeblasen, dessen äusserer Durchmesser genau so stark ist als der des Theils l des Verbrennungsrohrs. Die Spitze des ausgezogenen Rohrs geht bis in die Mitte der Kugel hinein. Das Verbrennungsrohr verbindet man mit einem Kautschukrohr mit dem Chlorcalciumrohr. Das beim Verbrennen gebildete Wasser sammelt sich in der Kugel. Sollte der Apparat während des Prozesses erkalten, so dass von den ent-

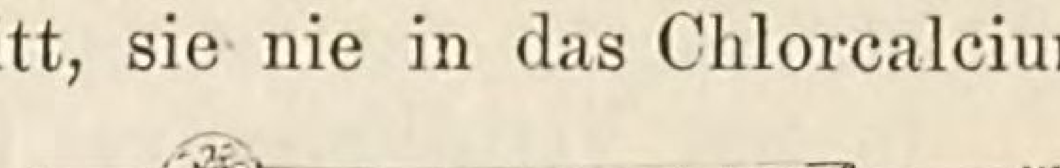
wickelten Gasarten etwas in das Verbrennungsrohr zurücktritt, so wird, wenn in der Spitze sich etwas Wasser angesammelt hat, es nie wieder zurücktreten können.

Das Chlorcalcium bereite ich aus krystallisirtem Chlorcalcium, welches ich in einer Retorte so lange erhitze, bis es kein Wasser mehr abgiebt, ohne es zu schmelzen; man erhält es alsdann in einem sehr porösen Zustand; durch das Rohr kann man, ehe man es anwendet, einen Strom von Kohlensäure gehen lassen, um, wenn etwas Kalkerde sich gebildet haben sollte, diese mit Kohlensäure zu sättigen. Man kann, da das Chlorcalcium nur das Wasser, welches das durchstreichende Gas enthält, absorbirt, das Rohr 20 bis 30mal gebrauchen.

An den Chlorcalciumapparat befestigt man einen Apparat mit einer Kaliauflösung, welche aus 1 Theil Kalihydrat und 2 Theilen Wasser besteht und ein spezifisches Gewicht von 1,3 hat. Dieser besteht aus einem engen Rohr, woran ein weites Rohr angeschmolzen



ist, und dieses steht durch ein Kapillarrohr mit einer Kugel und diese mit noch drei anderen gleichfalls vermittelst Kapillarröhren in Verbindung. Der Inhalt der Kugel beträgt so viel wie der des Rohrs, damit, wenn die Kaliauflösung zurücktritt, sie nie in das Chlorcalciumrohr treten kann. Mit diesem Kaliapparat wird ein Rohr mit Kalihydrat



in Stücken verbunden, und dieses mit einem Rohr a, welches unter einem Cylinder b, der in Quecksilber steht, hineingeht. Ehe man das Kalihydratrohr mit diesem Rohr verbindet, drückt man den Cylinder so tief herunter, dass etwa nur 10 ccm Luft bei i enthalten sind; dann belastet man ihn mit runden Zinkstücken so, dass der Stand des Quecksilbers inwendig und auswendig gleich ist. Wenn man alle Theile des Apparats luftdicht glaubt verbunden zu haben, so nimmt

man von den Zinkstückchen soviel weg, dass das Quecksilber im Cylinder, welcher, da das Glas leichter als Quecksilber ist, aus dem Quecksilber heraussteigt, einen Zoll höher ist als ausserhalb. Bemerkt man, dass der Cylinder seinen Stand durchaus nicht ändert, so ist der Apparat dicht; steigt er in die Höhe und steigen Luftblasen durch die Kaliflüssigkeit, so liegt der Fehler in der Verbindung zwischen dem Kaliapparat und dem Rohr, sonst zwischen dem Kaliapparat und dem Cylinder.

Ist der Apparat vollkommen dicht, so wird eine Lampe nach der anderen unter dem Theil des Kupferoxyds, welchem von der zu verbrennenden Substanz nichts beigemengt ist, gestellt und angezündet. Ist die Substanz in einer zugeschmolzenen Kugel eingeschmolzen, so wird die Stelle, wo das Rohr liegt, allmählich erhitzt; bei 30° springt stets die Kugel. Dieses Zerspringen misslingt nie und nie wurde dadurch eine rasche Gasentwickelung bewirkt; kocht die Substanz unter 30°, so kann man sie in eine ähnliche Kugel einbringen, die man aber mit einer sehr langen und sehr dünnen Spitze ausziehen muss, welche man offen lässt.

Mit einer Spirituslampe rückt man der Stelle, wo die brennbaren Substanzen liegen, allmählich näher, bis Entwickelung von Kohlensäure eintritt. Zuerst wird die Luft verdrängt, welche in den Apparaten vorhanden war; da aber der hintere Theil mit Kohlensäuregas gefüllt ist, so wird nachher alles Gas, welches sich entwickelt, von der Kaliflüssigkeit verschluckt. Ist die Verbrennung vollendet, so wird das chlorsaure Kali erhitzt; der sich entwickelnde Sauerstoff oxydirt das Kupfer wieder, wodurch eine hohe Temperatur entsteht, so dass jede Spur von Kupfer, welche unverbrannt geblieben sein könnte, verbrannt wird; zuletzt treibt das Sauerstoffgas die Kohlensäure und das Wassergas vollständig in die anderen Apparate; vom Sauerstoffgas lässt man ungefähr sich noch so viel entwickeln, dass 100 ccm sich im Cylinder ansammeln. Mit der Lampe, welche man über dem chlorsauren Kali willkürlich bewegen kann, ist man im Stande mit Sicherheit die Entwickelung des Sauerstoffgases zu leiten.

In dem Verhältniss, wie Gasart in den Cylinder tritt, nimmt man Zinkstücke von dem Cylinder herunter, so dass während der ganzen Operation das Quecksilber im Cylinder einen halben Zoll höher als ausserhalb steht, der Druck von aussen also grösser ist als von innen. Sollte während der Operation eine Verbindung undicht werden, welches mir jedoch nie vorgekommen ist, so kann nur Luft von aussen in den Apparat hineintreten, nie Kohlensäure oder Wassergas entweichen. Der Hauptvortheil dieser Vorrichtung besteht aber darin, dass man das Glasrohr viel stärker erhitzen kann als bei den Methoden, wo der

Druck innerhalb grösser als ausserhalb ist, und wenn das Glasrohr auch weich wird, so wird das Rohr zusammengedrückt, aber nie so stark, dass es dadurch verstopft würde.

Ist die Operation vollendet, so stellt man den Cylinder so, dass der Stand des Quecksilbers inwendig und ausserhalb gleich ist. Darauf erhitzt man mit einer Löthrohrflamme die eingezogene Stelle des Verbrennungsrohrs und berührt sie gleich darauf mit einem kalten Metall. Das Glas springt alsdann an dieser Stelle; man öffnet alsdann das Kautschukrohr, welches den Kalihydratapparat mit dem Rohr a verbindet, und steckt ein volles Glasrohr in das Kautschukrohr, welches man darauf zubindet, damit man nachher das Gas in dem Cylinder untersuchen kann; der Cylinder ist nämlich getheilt, und man bringt ein Stückchen angefeuchtetes Kalihydrat hinein, um zu sehen, ob etwa davon etwas Kohlensäure absorbirt wird.

Was der Kaliapparat und der Kalihydratapparat nach dem Versuche mehr wiegt als vorher, ist Kohlensäure. Um diese Apparate zu wiegen, werden sie in eine kleine Vorrichtung von gebogenem Platinadraht gelegt, welche in die Haken der Waage, indem die Waagschale weggenommen wird, eingehängt wird. Der Chlorcalciumapparat wird mit der Spitze gewogen; (da das Rohrstück oben dicht an das Chlorcalciumrohr anschliesst, so ist Verlust an Wasser nicht möglich); er wird gleichfalls vermittelst einer Vorrichtung von Platinadraht so gewogen, dass das Chlorcalciumrohr horizontal liegt. Nachher wird das Gewicht der getrockneten Spitze bestimmt und von dem erhaltenen Gewicht abgezogen; man erhält dadurch das Gewicht des gebildeten Wassers und des Chlorcalciumapparates; zieht man das Gewicht des letzteren davon ab, so erhält man das Gewicht des Wassers.

Das Wasser wird aus der Kugel herausgenommen, und die Kugel ausgetrocknet; das Wasser wird auf fremde Bestandtheile untersucht und zuletzt abgedampft; es darf keine Spur von Rückstand hinterlassen. Man zieht die Luft, die im Chlorcalciumrohr enthalten ist, mit dem Munde ein und stösst sie durch die Nase wiederum aus; sie muss keinen Geruch haben.

Verfahren zur Bestimmung des Atomengewichts des Kohlenstoffs.

Die genauen Bestimmungen, welche man vermittelst der Methode, welche ich beschrieben habe, erreichen kann, haben mich veranlasst, sie zur Bestimmung der Zusammensetzung der Kohlensäure und des Atomengewichts der Kohle anzuwenden.

Die Zusammensetzung der Kohlensäure ist von Berzelius nach dem von ihm und Dulong ermittelten spezifischen Gewicht der Kohlen-

säure und des Sauerstoffes bestimmt worden. Das spezifische Gewicht des Sauerstoffgases fanden sie nämlich zu 1,1026 und das des kohlensauren Gases zu 1,5245; als genaues Resultat nehmen sie 1,524 an. Der Ballon, dessen sie sich dazu bedienten, wog ungefähr $731\frac{3}{4}$ g; das Sauerstoffgas, was hineinging, wog, auf 0° und 760 mm berechnet, 12,122 g, die Kohlensäure in zwei Versuchen gleichviel, nämlich 16,760. Nach der Bestimmung würde das Atomengewicht des Kohlenstoffs 76,522 und, wenn z. B. ein Irrthum von 2 mg beim Abwägen der Kohlensäure stattgefunden hätte, so dass das Gewicht dieser 16,762 betragen hätte, so würde es 76,554 betragen. Offenbar kann durch einen möglichen und nicht zu vermeidenden Beobachtungsfehler das Atomengewicht der Kohle nur wenig von dem von Berzelius angenommenen abweichen; die Kohlensäure gehört jedoch zu den Gasarten, welche durch starken Druck sich verdichten und welche, wie die Absorption derselben durch Kohle und andere poröse Körper es zeigt, an den Wänden der festen Körper, welche sie berührt, in einem verdichteteren Zustand sich befinden; darf man dieses annehmen, so würde das durch Abwägen erhaltene spezifische Gewicht der Kohlensäure zu gross sein, mithin das Atomengewicht gleichfalls zu hoch sein.

Durch eine Untersuchung eines kohlensauren Salzes, z. B. des kohlensauren Bleioxyds, ist das Atomengewicht nicht genau zu ermitteln, weil alle Berechnungsfehler auf den Kohlenstoff, dessen Atomengewicht gering ist, fallen. Würde man z. B. 16,7094 g Bleioxyd glühen, so würde nach dem jetzigen Atomengewicht 2,7644 g Kohlensäure entweichen, worin 0,7644 g Kohle enthalten ist; jedes Milligramm, welches man Kohlensäure mehr oder weniger erhalten wird, verändert nun das Atomengewicht um $\frac{1}{1000}$, so dass dann das Atomengewicht 76,04 sein würde.

Um das Atomengewicht zu bestimmen, habe ich reine Kohle und zwei Kohlenwasserstoffverbindungen, das Naphthalin und Benzin, welche man beide vollkommen rein darstellt, verbrannt und die Kohlensäure und den Wasserstoff bestimmt. Wendet man z. B. 1,5288 g Kohle an, so erhält man 5,5288 g Kohlensäure nach dem jetzigen Atomengewicht; erhalte ich 2 mg mehr, nämlich 5,5308 g, so ist das Atomengewicht des Kohlenstoffs 76,40, also für jedes Milligramm $\frac{1}{5000}$. Diese Methode ist demnach 5 mal genauer als die Untersuchung des kohlensauren Bleioxyds. Reinen Kohlenstoff habe ich mir verschafft, indem ich durch Krystallisation vollkommen gereinigten Rohr- und Milchzucker verkohlte. Die Kohle erhitzte ich in einem an beiden Enden offenen Glasrohr, dessen Gewicht ich bestimmt habe, wog es mit der Kohle und schob es alsdann in das Verbrennungsrohr, welches zu zwei Drittel mit Kupferoxyd gefüllt war; chlorsaures Kali wurde alsdann hinein-

gebracht und das Rohr zugeschmolzen; nachdem das Kupferoxyd und die Kohle bis zum Rothglühen erhitzt worden waren, wurde Sauerstoffgas aus dem chlorsauren Kali entwickelt und die Kohle darin vollständig verbrannt; die Kohlensäure wurde in den Kaliapparaten aufgefangen.

(Die Resultate der Versuche lagen leider dem Manuskript nicht bei.)

53.

Preisfrage

der physikalisch-mathematischen Klasse der Königlich preussischen Akademie der Wissenschaften

für das Jahr 1841.

(Bekannt gemacht im Juli 1839.)

Ein Theil der Salze, welche in den Pflanzen vorkommen, sind nur zufällig darin enthalten, ein anderer für die Entwickelung derselben nothwendig, so dass, wenn sie in einem Boden, in welchem die Pflanze steht, nicht vorhanden sind, die Pflanze verkümmert und sich nur in so fern noch weiter entwickelt, als kleine Mengen der nöthigen Salze in dem Samen oder der jungen Pflanze, welche in einen solchen Boden versetzt wurde, vorhanden sind. Diese Salze sind weder Bestandtheile der wesentlichen Theile der Pflanze, wie die phosphorsaure Kalkerde es bei den Thieren ist, noch führt irgend ein Versuch darauf, dass sie bei den chemischen und physikalischen Prozessen, wodurch die wesentlichen Theile der Pflanze gebildet werden, wirksam sind. Aus dem Boden werden die Salze häufig unverändert aufgenommen, häufig müssen Verbindungen, welche im Boden vorkommen, zerlegt werden, z. B. der Thon, um den Pflanzen Kieselsäure und Kali zu geben; bei vielen Substanzen, z. B. beim Gyps, welcher die Entwickelung einiger Pflanzen in einem hohen Grade befördert, ist es nicht ermittelt, ob sie unverändert in die Pflanzen übergehen oder zersetzt werden.

Die Königliche Akademie wünscht, dass durch Versuche ermittelt werde, wenn auch nur bei einer Pflanze, worin die Wirkung der mineralischen Bestandtheile und der Salze, welche sie aus dem Boden aufnimmt, was die chemischen und physikalischen Prozesse bei ihrer Entwickelung anbetrifft, bestehe, mit besonderer Rücksicht auf die Substanzen, welche sowohl durch Zersetzung abgestorbener Theile der Pflanze sich bilden, als von den Wurzeln derselben ausgesondert werden könnten, insofern dadurch Thon, Gyps und andere Bestandtheile des Bodens zersetzt werden können.

54.

Verbindungen
mit oxalsaurer Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd.

(Nach einem im Nachlass gefundenen Manuskript [vor 1840] wortgetreu wiedergegeben.)

Notiz darüber Lehrb. 2. Aufl. 1840, S. 435.

Die Uebereinstimmung der Krystallformen des Eisenoxyds, der Thonerde und des Chromoxyds und die ihrer Verbindungen ist, wie bekannt, für die Lehre von der Isomorphie und den bestimmten Proportionen von besonderem Interesse, weil das Chromoxyd mit dem Eisenoxyd und die Chromsäure mit der Schwefelsäure isomorph ist und daraus auf die relative Anzahl Atome in einer grossen Anzahl von Basen und verschiedenen Säuren geschlossen werden kann; ferner zeigt diese Uebereinstimmung, dass, wenn die Salze isomorph sind, dieses gleichfalls bei den Oxyden der Fall ist. Eisenoxyd und Thonerde waren das erste Beispiel, welches ich in dieser Hinsicht beobachtet habe. Die Untersuchungen von Wöhler und G. Rose haben gezeigt, dass auch die Krystallform des Chromoxyds die dieser Metalloxyde ist. Wie wichtig diese Uebereinstimmung für die Zusammensetzung verschiedener Mineralien ist, da diese drei Metalloxyde sich ersetzen, ist bekannt. Künstliche Salze, welche, da man sie leicht und ganz rein erhalten kann, bei diesen Untersuchungen von besonderem Interesse sind, hat man ausser den schwefelsauren Doppelsalzen, zu denen der Alaun und die ihm analog zusammengesetzten Verbindungen gehören, und deren Krystallform ein reguläres Oktaëder ist, weiter nicht entdeckt.

Ein Doppelsalz, welches Herr Turner und Gregory entdeckt haben, und worin sie Oxalsäure, Chromoxyd und Kali gefunden, hat mich veranlasst, ähnliche Doppelsalze beim Eisenoxyd, der Thonerde, dem Ammoniak und Natron aufzusuchen, und ich habe, wie dieses stets bei isomorphen Körpern eintritt, die einander entsprechenden Doppelsalze erhalten. Ihre Zusammensetzung und Krystallform und einige Erscheinungen, welche sie beim Erhitzen zeigen, veranlassen mich, meine Beobachtungen darüber bekannt zu machen.

Man erhält diese Doppelsalze, wenn man doppeloxalsaures Kali, Natron oder Ammoniak mit frisch gefälltem Eisenoxyd, Thonerde oder Chromoxyd, welche man jedoch nicht glühen darf, weil sie dadurch zu schwer löslich werden, im Ueberschuss versetzt, etwas damit digeriren lässt und dann abdampft; sie krystallisiren alle sehr leicht. Die Winkel sind beim Chromoxyd und Ammoniaksalz nicht gut durch Messung zu

bestimmen; die anderen Salze lassen eine sehr genaue Messung zu. Die Winkel stimmen bei den beiden Reihen so genau überein, dass eine Verschiedenheit mit Bestimmtheit nicht anzugeben ist. Die Krystallformen der Ammoniak- und Kalisalze sind dieselben; das Ammoniaksalz enthält in diesen Salzen, wie in den übrigen isomorphen Salzen, eine Proportion Wasser mehr. Die Krystallform der Natronsalze ist, wie dieses auch sonst bei den Natronsalzen der Fall ist, deren primitive Form nicht ein Würfel oder Oktaëder ist, von der der Kalisalze verschieden.

Die Krystallform der Kali- und Ammoniaksalze ist ein schiefes rhombisches Prisma, M neigt sich gegen M unter 90° 30′, P : M 104° 30′ und o : P unter 132°. Aus diesen Winkeln folgen die übrigen Flächen gegeneinander.

Die Krystallform der Natronsalze gehört zu derselben Klasse, wie die des Kalisalzes; sie ist ein schiefes rhombisches Prisma, M neigt sich gegen M unter 91°, P : M unter 121°, a : P unter 100°.

Die chemische Untersuchung der Eisenoxydsalze lässt die grösste Genauigkeit zu. Aus der Krystallform lässt sich zwar auf die Zusammensetzung der übrigen Doppelsalze schliessen, doch habe ich bei jedem noch eine besondere Bestimmung gemacht oder machen lassen.

1 Theil oxalsaures Eisenoxyd-Kali gab geglüht, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt und filtrirt 0,162 Eisenoxyd.

Die Thonerde- und Eisenoxyd-, Kali- und Natronsalze wurden mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag filtrirt und aufgelöst, die Auflösung abgedampft und geglüht. Das kohlensaure Salz wurde gewogen, mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und so als kohlensaures Salz und als Chlorkaliumverbindung bestimmt. Bei der Thonerde, dem Chromoxyd- und Eisenoxyd-Ammoniaksalze wurde, indem das Salz geglüht wurde, der Eisenoxyd-, der Chromoxyd- und Thonerdegehalt bestimmt.

Die durch die Analyse sich ergebenden Formeln sind an der vorher angegebenen Stelle im Lehrbuch mitgetheilt, nämlich:

$$3\dot{K}\dddot{\bar{C}} + \dddot{\bar{Cr}}\dddot{\bar{C}}^3 + 6\dot{\bar{H}},$$
$$3\dot{Na}\dddot{\bar{C}} + \dddot{\bar{Cr}}\dddot{\bar{C}}^3 + 9\dot{\bar{H}},$$
$$3\bar{N}\bar{H}^3\dot{\bar{H}}\dddot{\bar{C}} + \dddot{\bar{Cr}}\dddot{\bar{C}}^3 + 6\dot{\bar{H}}.$$

55.

Ueber den Zusammenhang

der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung der Chlorkupferverbindungen, des Bleioxyds, des Quecksilberchlorids und des Antimonoxyds.

Berl. Akad. Ber. 1840, S. 8—18; ausserdem veröffentlicht in Ann. Chim. 73, 1840, S. 384—398; J. prakt. Chem. 19, 1840, S. 449—459; J. Pharm. 36, 1840, S. 173—185; Pogg. Ann. 49, 1840, S. 401—412; ein Auszug in B. J. 1842, S. 89—90, 96—97, 99—100, 114—116, 135.

Die Krystallform des Kupferchlorürs ist ein Tetraëder; man erhält bestimmbare Krystalle, wenn man Kupferchlorür, welches sich beim Vermischen einer Auflösung von Kupferchlorid und von Zinnchlorür ausscheidet, in heisser Salzsäure auflöst und die konzentrirte Auflösung erkalten lässt. Das Kupferchlorür ist weiss, dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es zersetzt und färbt sich bläulich. Kupferchlorür verbindet sich mit Chlorkalium, Chlornatrium und Salmiak; die Chlorkaliumverbindung erhält man in grossen gut bestimmbaren Krystallen, deren Form ein Rektanguläroktaëder ist, wenn man Kupferchlorür mit etwas Wasser übergiesst, welches man bis zum Kochen erhitzt, und darauf so lange Chlorkalium hinzusetzt, bis das Kupferchlorür aufgelöst ist, und die Auflösung in einem verschlossenen Gefäss erkalten lässt. Die Krystalle $\bar{C}u\bar{C}l + 2K\bar{C}l$ sind wasserfrei und ein interessantes Beispiel einer Verbindung von zwei Substanzen, deren Form zum regulären System gehört, und deren Verwandtschaft zueinander so schwach ist, dass sie keinen bedeutenden Einfluss auf die Form ausgeübt haben kann. Die Natriumverbindung erhielt ich nicht krystallisirt; sie ist für den Amalgamationsprozess von Wichtigkeit.

Die Krystallform des Kupferchlorids ist nicht gut zu bestimmen; mit dem Chlorkalium und dem Salmiak liefert es zwei Doppelverbindungen, welche man aus den heissen konzentrirten Auflösungen der zusammengemischten Verbindungen beim Erkalten derselben leicht in gut bestimmbaren Krystallen erhält; ihre Zusammensetzung ist von mehreren Chemikern untersucht worden. Die Krystalle der Chlorkaliumverbindung $K\bar{C}l + Cu\bar{C}l + 2\dot{\bar{H}}$ sind mit denen der Salmiakverbindung $\bar{N}\bar{H}^3\bar{H}\bar{C}l + 2\dot{\bar{H}}$ isomorph; ihre Form ist ein Quadratoktaëder.

Das Kupferoxydul erhält man auf nassem und auf trockenem Wege in derselben Krystallform, welche von G. Rose am vollständigsten beschrieben ist, in Oktaëdern mit vielen sekundären Flächen desselben, auf trockenem Wege, wenn man Kupfer beim Zutritt der Luft schmilzt, so erhält man es z. B. bei der Behandlung des Kupfers im Spleissofen in grösseren Krystallen, auf nassem Wege, wenn man Kupferoxydsalze, wie Vogel es z. B. nachgewiesen hat, mit Zucker versetzt, oder wenn

man Kupferchlorür oder schweflichtsaures Kupferoxydul mit Natron zersetzt. Vermittelst Zucker erhält man es am leichtesten, wenn man eine Auflösung von Zucker und Kupfervitriol so lange mit Natron versetzt, bis das Kupferoxydhydrat sich vollständig aufgelöst hat; auf einen Theil Kupfervitriol muss man ungefähr einen Theil Zucker anwenden, damit sich die in Wasser lösliche Verbindung bilde. Die Auflösung hat eine intensiv blaue Farbe, bei gelinder Erwärmung sondert sich allmählich daraus rothes Kupferoxydul aus, welches an der Luft sich nicht verändert, erhitzt kein Wasser abgiebt und keine fremden Beimengungen enthält; unter dem Mikroskop erscheint es krystallinisch. Das Kupferoxydul, welches man mit Natron und Kupferchlorür erhält, sieht orange aus; längere Zeit im Wasserbade bei 100° erhitzt, verändert es seine Farbe nicht, sie wird nur intensiver; erhitzt man es nachher im Metallbade, so giebt es allmählich Wasser ab, welches aber nur 3 pCt. beträgt; bei 360° hat es alles Wasser abgegeben, sieht aber noch orange aus; erst wenn man es bis zur Rothglühhitze erhitzt, wird es roth. Entweder ist das orangefarbene Kupferoxydul ein Hydrat, $4\mathrm{\overline{C}u} + \dot{\overline{\mathrm{H}}}$, oder es hält, als ein poröser Körper, wie die Kohle, Wasser mit grosser Kraft zurück; für die letztere Ansicht spricht die geringe Menge Wasser, und dass die Farbe sich nach dem Austreiben des Wassers nicht verändert. Das orangefarbene Kupferoxydul zeigt keine Spuren von Krystallisation; die Ausscheidung des rothen Kupferoxyduls aus einer wässerigen Auflösung zeigt, dass, wenn ein Körper bei einer niedrigen Temperatur aus einer Flüssigkeit unter solchen Umständen, dass seine Krystallisationskraft thätig werden kann, ausscheidet, er dieselben Eigenschaften, welche er durch eine hohe Temperatur erhält, besitzt. Das Kupferoxydul, welches in der Natur vorkommt, ist auf nassem Wege entstanden. Das Schwefelkupfer, $\mathrm{\overline{C}uS}$, kommt in zwei Formen krystallisirt vor; in Oktaëdern erhält man es, wenn man Schwefel und Kupfer bei einer erhöhten Temperatur miteinander verbindet, wenn man z. B. im Grossen Schwefelkupfer für die Bereitung von Kupfervitriol darstellt. Die Form des Schwefelkupfers, welches in der Natur vorkommt, stimmt mit der Form des Schwefeleisens, FeS, wie sie G. Rose beschrieben hat, so nahe überein, wie es nur bei isomorphen Körpern der Fall ist; allein diese Isomorphie ist nur scheinbar, denn die Form des Schwefelkupfers ist nach der Symmetrie der Flächen ein vierseitiges Prisma, sie ist aber von Interesse, da sie auf eine besondere Betrachtungsweise der Gruppirung der Atome führt, welche weitläufiger bei der Krystallform des Zinkoxyds, welche mit diesen Formen übereinstimmt, erwähnt werden wird. Ein Halb-Schwefeleisenmangan, welches von Karsten untersucht worden ist, kommt in schönen Oktaëdern auf denselben Schlacken, in welchen man in Schlesien das Titan gefunden hat, krystallisirt vor.

Das Bleioxyd kann man auf nassem und trockenem Wege in bestimmbaren Krystallen erhalten, und zwar in derselben Form. Bei verschiedenen metallurgischen Prozessen, bei welchen absichtlich oder zufällig grössere Massen von geschmolzenem Bleioxyd langsam erkalten, krystallisirt es in grossen Rhombenoktaëdern, welche nach einer Richtung leicht spaltbar sind, die der Oberfläche der Blättchen entspricht, welche Form die schnell erkaltete Glätte gewöhnlich annimmt. Auf nassem Wege ist das Bleioxyd von Vogel, Houton und Payen dargestellt worden; erkennbare Krystalle erhält man, wenn man, wie Houton angiebt, Bleioxyd in einer verdünnten Kaliflüssigkeit auflöst und sie Kohlensäure anziehen lässt, oder nach Payen essigsaures Bleioxyd mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt; die Krystalle sind nicht Oktaëder, wie Houton es angegeben hat, sondern Rhombenoktaëder mit denselben Winkeln, wie die des durch Schmelzen erhaltenen, krystallisirten Bleioxyds. Löst man in einer kochenden konzentrirten Kaliflüssigkeit so viel Bleioxyd auf, als sie aufzulösen vermag, so sondert sich das Bleioxyd beim Erkalten derselben in Blättchen aus, welche ganz wie die durch Schmelzen erhaltene gelbe Glätte aussehen. Nimmt man nicht zu viel Bleioxyd, so beginnt die Ausscheidung erst, wenn die Flüssigkeit schon die gewöhnliche Temperatur angenommen hat. Ueber den gelblichen Blättchen bemerkt man oft rothe, welche sich, ohne Rückstand zu lassen und ohne Aufbrausen in verdünnter Essigsäure und Kohlensäure auflösen, also keine Mennige sind; ähnliche Beobachtungen sind von Vogel gemacht worden. Erhitzt man die rothen Blättchen, so werden sie beim Erkalten gelb; erhitzt man das gelbe Oxyd, so zeigt es beim Erhitzen eine ebenso rothe Farbe, wie die rothen Blättchen, beim Erkalten nimmt es seine frühere gelbe Farbe wieder an. Hieraus folgt, dass die Lage der Atome, welche bei einer erhöhten Temperatur die Ursache der rothen Farbe des Bleioxyds ist, auch bei einer niedrigeren Temperatur hervorgebracht werden kann und bei der gewöhnlichen unverändert bleibt, und zugleich erklärt sich daraus, weswegen die käufliche Glätte häufig roth aussieht, wenn sie auch keine Spur von Kupferoxydul oder Mennige enthält. Fällt man essigsaures Bleioxyd oder ein anderes Bleisalz mit Kali oder Natron, so scheidet sich ein weisser Körper aus; im Wasserbade bei 100° getrocknet, verändert er seine Farbe nicht; wenn man ihn längere Zeit getrocknet hat, so giebt er, wenn er in einem Metallbade etwas über 100° erhitzt wird, kein Wasser mehr ab, verändert auch seine Farbe nicht; wird die Temperatur aber höher gesteigert, so giebt er $3\frac{3}{4}$ pCt. Wasser ab, wird dabei roth und nachher beim Erkalten gelb, verhält sich also wie gewöhnliches Bleioxyd; der weisse Körper ist demnach Bleioxydhydrat, $\dot{P}b^{2}\dot{H}$. Bei derselben Temperatur erhält man also das Bleioxyd wasserfrei, wenn es krystalli-

siren kann, mit Wasser verbunden, wenn es auf eine Weise ausgeschieden wird, dass dieses nicht stattfinden kann; die chemische Verwandtschaftskraft zwischen Bleioxyd und Wasser, welche erst durch eine Temperatur über 100° aufgehoben wird, wird bei der gewöhnlichen Temperatur durch die Krystallisationskraft aufgehoben; diese Thatsache erklärt, wie der Anhydrit in Bildungen vorkommen kann, welche auf nassem Wege entstanden sind; für den Anhydrit muss man nun noch die Umstände aufsuchen, unter welchen bei einer niedrigen Temperatur die Krystallisation der wasserfreien schwefelsauren Kalkerde stattfinden kann. Dass die chemische Verwandtschaftskraft durch die Krystallisationskraft aufgehoben wird, ist ein seltener Fall, stets beobachtet man dagegen, dass die Kraft, womit feste Körper in Flüssigkeit sich auflösen und luftförmigen Zustand annehmen, durch die Krystallisationskraft vermindert wird; deswegen setzt sich an die schon ausgeschiedenen Krystalle ab, was sich aus einer krystallisirenden Flüssigkeit aussondert oder was von einem Gas in den festen Zustand übergeht. Niederschläge, welche in Flüssigkeiten entstehen, bestehen entweder aus grösseren oder kleineren Krystallen oder aus kleinen Kugeln, welche gewöhnlich aneinander gereiht sind, oder aus konglutinirten Massen, indem die einzelnen Theile sich nicht zu Krystallen vereinigen, sondern durch Wasser voneinander getrennt sind, und zusammenhaften, wie zwei Glasplatten, deren Oberflächen mit Wasser benetzt und daher durch Wasser vollständig voneinander getrennt sind. Solche Massen können als Flocken Lappen, granulöse und gallertartige Bildungen unter dem Mikroskop erscheinen, sie sind biegsam und bleiben es, so lange sie feucht erhalten werden; geht das bindende Wasser fort, so zerfallen sie entweder zu einem Pulver oder bilden glasige Massen. Im feuchten Zustande haben diese Massen die physikalischen Eigenschaften der frischen vegetabilischen und animalischen Gewebe, so dass also gegen die gewöhnliche Annahme diese Art von Bildungen sowohl in der anorganischen als organischen Natur vorkommt. Ein grosser Theil der Niederschläge besteht aus solchen Massen, z. B. die Thonerde, das kohlensaure Bleioxyd u. s. w. In einigen Flüssigkeiten sind diese Niederschläge viel leichter löslich, als derselbe Körper, wenn er krystallisirt ist; werden sie mit einer solchen Flüssigkeit übergossen, so lösen sie sich nach und nach darin auf, und aus der Flüssigkeit sondert sich der gelöste Antheil in Krystallen aus, so dass nach und nach die ganze Masse sich in Krystalle umändert.

Das Salmiak verbindet sich mit Quecksilberchlorid zu dem bekannten Alembrothsalz, $\overline{N}\overline{H}^{3}H\overline{C}l + 2Hg\overline{C}l + \dot{\overline{H}}$, dessen Form mit dem von Bonsdorff untersuchten Kaliumquecksilberchlorid, $K\overline{C}l + 2Hg\overline{C}l + \dot{\overline{H}}$, übereinstimmt.

Mit dem Ammoniak verbindet sich das Quecksilberchlorid in zwei Verhältnissen; die eine Verbindung, $2HgCl + NH^3$, ist schon lange bekannt; man erhält sie sehr leicht, wenn man Quecksilberoxyd mit Salmiak destillirt. Die zweite Verbindung $2HgCl + NH^3$, erhält man, wenn man zu einer Salmiakauflösung Ammoniak hinzusetzt und zu der Flüssigkeit, welche man bis zum Kochen erhitzt, so lange Quecksilberchloridauflösung hineintröpfelt, als die entstandene Fällung sich noch wieder auflöst; beim Erkalten der Flüssigkeit sondert sich die Verbindung in kleinen Krystallen, in Granatdodekaëdern, aus. Diese Verbindung ist dem weissen Präzipitat häufig beigemengt, durch Wasser wird sie zersetzt; überhaupt gilt nach der Untersuchung von C. G. Mitscherlich das von ihm, Kane und Ullgren durch die Analyse gefundene Verhältniss von Quecksilber, Chlor und Ammoniak nur für einen Körper, der nur bis zu einem bestimmten Punkt ausgewaschen ist.

C. G. Mitscherlich glaubte aus seinen Untersuchungen schliessen zu müssen, dass der weisse Präzipitat aus Quecksilberoxydammoniak mit Quecksilberchlorid verbunden bestehe, Kane dagegen, dass darin statt Quecksilberoxydammoniak Quecksilberamid enthalten sei; im ersteren Fall muss man beim Erhitzen 3,5 pCt. Wasser erhalten, im letzteren kein Wasser. Kane erhielt dabei nur sehr wenig Wasser, und nach seiner Angabe nur Quecksilberchlorür und Stickstoffgas und Ammoniak miteinander gemengt. Beim Erhitzen des weissen Präzipitats erhält man jedoch, wenn man die Temperatur allmählich steigert, zuerst eine grosse Menge Ammoniak ohne eine Spur von Stickstoffgas, darauf Quecksilberchloridammoniak, welches man dadurch, dass es erhitzt erst schmilzt und dann sich verflüchtigt, sogleich vom Quecksilberchlorür unterscheiden kann, und Ammoniak, während in der Retorte ein rother Körper zurückbleibt, der sich bei einer Temperatur über 360° in Quecksilberchlorür, Quecksilber und Stickstoffgas zerlegt; destillirt man rasch, so zerlegt das Quecksilber das Quecksilberchloridammoniak, indem Quecksilberchlorür gebildet wird.

Den rothen Körper erhält man am reinsten, wenn man in einem Metallbade das Erhitzen so lange fortsetzt, bis etwas Quecksilberchlorür sich gebildet hat; er besteht aus krystallinischen Schüppchen und hat ganz das Ansehen des krystallinischen Quecksilberoxyds; er ist in Wasser unlöslich, von den wässerigen Alkalien wird er nicht verändert, selbst nicht beim Kochpunkt der Flüssigkeit. Mit verdünnter und konzentrirter Salpetersäure und ziemlich konzentrirter Schwefelsäure kann die Verbindung gekocht werden, ohne dass sie zersetzt oder aufgelöst wird; mit konzentrirter Schwefelsäure oder mit Salzsäure gekocht, zersetzt sie sich und löst sich auf; es entwickelt sich dabei kein Gas; in der salzsauren Flüssigkeit ist Quecksilberchlorid und Ammoniak enthalten.

Erhitzt man sie bis jenseits des Kochpunkts des Quecksilbers, so entweicht Stickstoffgas; Quecksilberchlorür und Quecksilber sublimiren sich; durch mehrere Versuche wurden diese drei Substanzen bestimmt; danach besteht die Verbindung aus Quecksilberchlorid mit Quecksilberstickstoff, $2\,\mathrm{Hg}\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l} + \mathrm{Hg}^3\bar{\mathrm{N}}$. Den Quecksilberstickstoff isolirt darzustellen, gelang nicht, weder durch Herüberleiten von Ammoniak über die erhitzte Verbindung noch durch vorsichtiges Erhitzen von Quecksilberoxydammoniak.

Aus der Zusammensetzung des Quecksilberstickstoffchlorids folgt, dass der weisse Präzipitat nicht aus einem Atom Quecksilberchlorid und einem Atom Quecksilberamid, $\mathrm{Hg}\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l} + \mathrm{Hg}\bar{\mathrm{N}}\bar{\mathrm{H}}^2$ bestehe, sondern aus 3 Atomen beider Substanzen, $3\,\mathrm{Hg}\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l} + 3\,\mathrm{Hg}\bar{\mathrm{N}}\bar{\mathrm{H}}^2$, indem beim Erhitzen 2 Atome Ammoniak, $2\,\bar{\mathrm{N}}\bar{\mathrm{H}}^3$, und 1 Atom Quecksilberchlorid ausgeschieden werden; je 2 Atome von dem ausgeschiedenen Quecksilberchlorid vereinigen sich mit 1 Atom Ammoniak zu Quecksilberchloridammoniak, so dass drei Viertel des Ammoniaks frei entweichen, Quecksilberbromid verhält sich auf dieselbe Weise wie Quecksilberchlorid gegen Ammoniak, so dass auch beim Erhitzen des Quecksilberoxydbromids Quecksilberbromidammoniak und Ammoniak fortgehen und Quecksilberstickstoffbromid zurückbleibt. Das Quecksilber verhält sich in diesen Verbindungen auf dieselbe Weise, wie das Kalium gegen Ammoniak; der olivenfarbene Körper, welchen man durch Einwirkung von Kalium auf trockenes Ammoniakgas erhält, ist Kaliumamid, $3\mathrm{K}\,\bar{\mathrm{N}}\bar{\mathrm{H}}^2$, und der graphitähnliche, welchen man durch Erhitzen des Kaliumamids, wobei Ammoniak fortgeht, erhält, Kaliumstickstoff, $\mathrm{K}^3\bar{\mathrm{N}}$.

Das Antimonoxyd erhält man auf nassem und trockenem Wege in zwei Formen krystallisirt, in regulären Oktaëdern und in Prismen; auf trockenem Wege, indem man Antimon beim Zutritt der Luft verbrennt; gelegentlich erhält man es in grossen Mengen bei der Darstellung von Schwefelantimon aus den Erzen. Bonsdorff und Zinken haben es auf diese Weise erhalten; die Oktaëder sitzen oft auf den Prismen, durch einen Löthrohrversuch kann man sich leicht überzeugen, dass sie nicht arsenige Säure sind. Auf nassem Wege erhält man es, wenn man Antimonoxyd in kochendem, wässerigen Natron auflöst und die Flüssigkeit beim Ausschluss der Luft erkalten lässt; zuweilen erhält man auf diese Weise messbare reguläre Oktaëder; versetzt man eine Brechweinsteinauflösung mit Ammoniak, Natron oder Kali, letzteren darf man jedoch keinen Ueberschuss anwenden, oder mit kohlensauren Alkalien, so scheidet sich nach einiger Zeit Antimonoxyd aus, jedoch in so kleinen Krystallen, dass man sie nur unter dem Mikroskop untersuchen kann. Sie scheinen Oktaëder zu sein. Setzt man zu einer kochenden Auflösung von kohlensaurem Natron eine kochende Auflösung von Antimonchlorür hinzu, so scheidet sich das Antimonoxyd in Prismen aus, ganz

denen ähnlich, welche in der Natur vorkommen. Versetzt man kalt eine Auflösung von Antimonchlorür mit einem Alkali oder kohlensauren Alkali, so erhält man einen flockigen Niederschlag, welcher in der Regel schon beim Auswaschen und stets beim Trocknen zu einem aus Oktaëdern bestehenden Pulver zerfällt. Auf nassem Wege kann man keine Verbindung des Antimonoxyds, wie für einige Fälle H. Rose dieses schon gefunden hat, erhalten; schmilzt man dagegen Antimonoxyd mit kohlensaurem Natron, so entweicht Kohlensäure, und zwar ungefähr so viel, dass der Sauerstoff des Antimonoxyds sich zu dem des Natrons, welches Kohlensäure abgegeben hat, wie 3 : 1 verhält; übergiesst man die Masse mit Wasser, so ist in der Flüssigkeit kaustisches Natron enthalten. Die arsenige Säure verbindet sich mit Weinsteinsäure und Traubensäure zu ähnlichen Salzen wie das Antimonoxyd, welche in einer früheren Abhandlung beschrieben worden sind.

In bestimmbaren Krystallen kann man nur das antimonsaure Natron erhalten; am besten, indem man eine wässerige Auflösung von antimonsaurem Natron mit Natron versetzt; antimonsaures Natron mit Antimonsäure dargestellt, welche durch Zersetzen von Antimonsuperchlorid, wozu Chlor in grossem Ueberschuss geleitet war, erhalten war, bildete quadratische Prismen mit horizontaler Endfläche; die End- und Seitenkanten der Krystalle sind stets scharf, was bei den Prismen des Antimonoxyds nicht der Fall ist; zuweilen sind die Prismen so niedrig, dass sie als Tafeln erscheinen. Diese Krystalle beobachtet man in vielen Fällen, in denen die Bildung von antimonigsaurem Natron angegeben ist; Versuche, antimonigsaures Natron in Krystallen nach den gewöhnlichen Angaben zu erhalten, misslangen; wenn Krystalle erhalten wurden, so waren es Krystalle von antimonsaurem Natron. Die Oxydationsstufen des Antimons sind, wie bekannt, von Berzelius untersucht und genau bestimmt worden; nach seinen Untersuchungen kann die antimonige Säure aus gleichen Atomen Antimonsäure und Antimonoxyd bestehen, auf eine ähnliche Weise also zusammengesetzt sein, wie er es zuerst beim Magneteisenstein nachgewiesen hat. Antimonige Säure wurde durch Erhitzen des basisch salpetersauren Antimonoxyds und durch starkes Glühen von Antimonsäure, welche aus Antimonsuperchlorid bereitet worden war, dargestellt; sie wurde in einer Retorte mit Antimonsulphür geschmolzen, und aus der schweflichten Säure, welche dabei entweicht, wurde ihr Sauerstoffgehalt bestimmt; die Verbindung, welche untersucht wurde, enthielt, wie Berzelius es gefunden hat, auf 100 Antimon 24,8 Sauerstoff, diese Substanz wurde mit kohlensaurem Natron geschmolzen, wobei Kohlensäure fortging, mit vielem Wasser ausgekocht und filtrirt. Die Flüssigkeit wurde mit Salzsäure gesättigt, wodurch ein weisser Niederschlag entstand, welcher grösstentheils Antimonoxyd

war; der in Wasser unlösliche Rückstand wurde in Salzsäure aufgelöst und die verdünnte Auflösung mit kohlensaurem Natron gefällt; dieser Niederschlag bestand grösstentheils aus Antimonsäure mit etwas Antimonoxyd. Zur Untersuchung dieser Niederschläge wurde Weinstein angewandt; Antimonoxyd bildet damit das bekannte leicht krystallisirbare Doppelsalz, Antimonsäure eine sehr leicht lösliche Verbindung, welche an der Luft eintrocknet ohne Spuren von Krystallisation. Der erste Niederschlag gab fast nur Krystalle von Brechweinstein, der zweite gleichfalls Krystalle von Brechweinstein, doch viel mehr von der eintrocknenden Verbindung; da diese das Krystallisiren des Brechweinsteins hindert, so war es nicht möglich, die Menge desselben genau zu bestimmen. Löst man Antimonoxyd in wässerigem Natron auf, so sondern sich beim Zutritt der Luft nach einiger Zeit Krystalle von antimonsaurem Natron aus; dieselben Krystalle bilden sich, wenn man eine heisse Auflösung von Schwefelantimon in kohlensaurem Natron dem Zutritt der Luft so lange aussetzt, dass sie Sauerstoff anziehen kann; sie sind dem Kermes häufig beigemengt. Berthier führt an, dass sich durch Einwirkung des Antimons auf Salpetersäure Antimonoxyd, antimonige Säure und Antimonsäure bilden; wendet man verdünnte Salpetersäure und keine erhöhte Temperatur an, so bildet sich ein krystallinischer Körper, welcher basisch salpetersaures Antimonoxyd ist, wendet man aber konzentrirte kochende Salpetersäure an, und digerirt die erhaltene Verbindung, nachdem man mit kohlensaurem Natron die Salpetersäure weggenommen hat, mit Weinstein und Wasser, so löst sie sich vollständig auf; aus der Auflösung erhält man vermittelst Abdampfen zuerst viel Brechweinstein, zuletzt aber die an der Luft eintrocknende Verbindung von weinsteinsaurer Antimonsäure und weinsteinsaurem Kali, die von Berzelius schon beobachtet worden, welcher darin eine Modifikation des Antimonoxyds vermuthete. Setzt man von dem mit konzentrirter Salpetersäure erhaltenen oxydirten Antimon so lange zu einer kochenden Natronauflösung hinzu, als sich noch etwas auflöst, und setzt dann etwas Natron im Ueberschuss zu, so sondert sich beim Erkalten der Flüssigkeit antimonsaures Natron aus, indem Antimonoxyd gelöst bleibt.

Digerirt man Antimonsulphid (Goldschwefel) mit Natron, so bildet sich das bekannte Natriumantimonsulphid und antimonsaures Natron, welches ungelöst zurückbleibt; aus der Auflösung erhält man das Schwefelsalz in Krystallen, sie enthält kein unterschwefligsaures Natron. Man könnte hieraus schliessen, dass der Goldschwefel eine bestimmte Verbindung von Antimon und Schwefel sei, wogegen andere Versuche sprechen; denn den Schwefel, welcher mehr darin enthalten ist als im Antimonsulphür, kann man bei derselben Temperatur, wobei der Schwefel

kocht, überdestilliren und durch Auflösungsmittel, z. B. durch Schwefelkohlenstoff, ausziehen; jene Zersetzung ist auch nicht entscheidend, denn wenn man Antimonoxyd, Schwefel und Natron digerirt, so giebt das Antimonoxyd zwei Fünftel seines Antimons an Schwefel ab, welcher damit Antimonsulphid bildet, und ändert sich in Antimonsäure um. Diese Zersetzung findet gleichfalls statt, wenn man Antimonsulphür, kohlensaures Natron, Schwefel, Kalkerde und Wasser zusammenkocht, und hiernach muss die Vorschrift zur Bereitung des Goldschwefels geändert werden; man erhält die grösste Menge desselben, wenn man 18 Theile Antimonsulphür, 12 Theile wasserfreies kohlensaures Natron, 13 Theile Kalkerde und $3\frac{1}{4}$ Theile Schwefel anwendet, denn $8\,\ddot{\not{S}}b$, $18\,\dot{N}a\not{C}$, $16\,S$ und $36\,\dot{C}a$ geben $3\,\dot{N}a\ddot{S}b$, $5\,\overset{13}{N}\,\ddot{\not{S}}b$, $18\,\dot{C}a\ddot{C}$ und $18\,\dot{C}a\dot{\not{H}}$. Der Ueberschuss an Kalkerde bewirkt eine schnellere Zersetzung des kohlensauren Natrons.

56.

Ueber die Zimmtsalpetersäure

und die zimmtsalpetersauren Salze.

Berl. Akad. Ber. 1840, S. 188—194; ausserdem veröffentlicht in J. prakt. Chem. 22, 1841, S. 193—199; J. Pharm. 1, 1842, S. 437—440; Ann. Pharm. 40, 1841, S. 301—305; ein Auszug B. J. 1842, S. 259—261 u. 410—411.

Die Zimmtsalpetersäure erhält man, wenn man in konzentrirter Salpetersäure pulverisirte Zimmtsäure einträgt; man wendet dazu Salpetersäure an, aus welcher man durch Kochen die salpetrichte Salpetersäure entfernt hat, und die man so viel als möglich erkalten lässt; wenn man wenig Zimmtsäure anwendet, so sieht man, wie diese sich zuerst vollständig auflöst; nach einigen Augenblicken erwärmt sich die Flüssigkeit, und eine krystallinische Verbindung scheidet sich aus, die Wärmeentwickelung dauert so lange fort, als die Bildung und die Ausscheidung dieser Verbindung stattfindet. Nimmt man auf acht Theile Salpetersäure einen Theil Zimmtsäure, so steigt die Temperatur des Gemenges um 40°, eine Zersetzung der Salpetersäure bemerkt man dabei durchaus nicht; die ausgeschiedene Zimmtsalpetersäure bildet ein solches Haufwerk von Krystallen, dass sie die Flüssigkeit wie ein Schwamm einsaugt. Will man grössere Mengen Zimmtsalpetersäure darstellen, so reibt man die Zimmtsäure mit der Salpetersäure zusammen, die man jedoch sorgfältig abkühlen lässt, damit die Temperatur nicht über 60° steige. Da die Zimmtsalpetersäure im Wasser fast ganz unlöslich ist, so übergiesst man die Masse mit viel Wasser und wäscht sie aus, bis

alle reine Salpetersäure entfernt ist. Man löst sie alsdann in kochendem Alkohol auf, woraus sie sich beim Erkalten fast ganz ausscheidet; darauf filtrirt und wäscht man sie mit kaltem Alkohol aus.

Die Zimmtsalpetersäure ist weiss mit einem schwachen Stich ins Gelbe, die Krystalle sind so klein, dass man ihre Form nicht bestimmen kann; sie schmilzt bei ungefähr 270° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, etwas über 270° erhitzt, kocht sie, wobei sie zersetzt wird. In kaltem Wasser ist sie fast ganz unlöslich, in kochendem Wasser nur sehr wenig. Durch ihre Löslichkeit in Alkohol kann man sie leicht von anderen ihr nahe stehenden Säuren trennen; sie ist bei 20° in 327 Theilen Alkohol löslich, während Zimmtsäure in 4,2, Benzoësäure in 1,96 und Benzoësalpetersäure in weniger als gleichen Theilen löslich ist. Mit wenig Wasser gekocht, bildet sie nicht damit eine ölartige Flüssigkeit, welche unter der gesättigten kochenden Auflösung sich ansammelt, wie dieses mit der Benzoësäure und Benzoësalpetersäure der Fall ist. In kochender Salzsäure ist sie etwas löslich, wird aber nicht davon zersetzt.

Gegen Basen verhält sie sich wie eine schwache Säure; die Kohlensäure treibt sie aus, ihre alkalischen Salze reagiren neutral, diese sind sehr leicht löslich, die übrigen schwer oder unlöslich. Die alkalischen Salze erhält man durch Sättigen der Basis mit der Säure, die übrigen dadurch, dass man ein neutrales zimmtsalpetersaures Salz, am besten das zimmtsalpetersaure Ammoniak, zu einem löslichen Salze der Basis, womit man die Säure verbinden will, hinzusetzt. Das zimmtsalpetersaure Natron und zimmtsaure Kali erhält man, wenn man die Auflösung desselben verdampfen lässt, in warzenförmigen Krystallgruppen; das Ammoniaksalz zersetzt sich, wie dieses auch beim benzoësauren Ammoniak der Fall ist, das Ammoniak entweicht und die Säure scheidet sich aus, aber nicht in erkennbaren Krystallen; das Kali- und Natronsalz verändert sich nicht an der Luft. Von den übrigen Salzen ist das Magnesiasalz am leichtlöslichsten; wenn man eine verdünnte Auflösung eines Magnesiasalzes mit einem zimmtsalpetersauren Alkali versetzt, scheidet es sich nicht sogleich aus, nach einiger Zeit bilden sich warzenförmige Krystallgruppen; die übrigen Salze sind pulverförmige Niederschläge, das Silbersalz ist sehr wenig im Wasser löslich. Die zimmtsalpetersauren Salze verpuffen, wenn sie erhitzt werden, besonders das Kali- und Natronsalz; erhitzt man das Silbersalz sehr vorsichtig, so zersetzt es sich so allmählich, dass man kein Silber verliert. Durch starke Säuren werden die Salze zersetzt, indem sich die Säure ausscheidet.

Kocht man Zimmtsalpetersäure mit etwa 20 Theilen Alkohol, zu dem man etwas Schwefelsäure hinzusetzt, mehrere Stunden, wobei die

Temperatur nicht über 80° steigt, so löst sich die Säure allmählich auf; aus der erkaltenden Flüssigkeit sondert sich der Aether in prismatischen Krystallen aus, deren Form nicht bestimmbar ist; durch Auflösen in Alkohol, welchen man mit etwas Ammoniak versetzt, wodurch der Aether nicht zersetzt wird, und Krystallisiren aus demselben erhält man den Aether rein; mit einer verdünnten Kaliauflösung gekocht, giebt er zimmtsalpetersaures Kali und Alkohol. Er schmilzt bei 136° und kocht bei ungefähr 300°; er wird dabei zersetzt. Zimmtsäure lässt sich von Benzoësäure bekanntlich dadurch unterscheiden, dass sie, mit verdünnter Salpetersäure destillirt, Bittermandelöl giebt; leichter jedoch noch durch die Bildung von Zimmtsalpetersäure.

Mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,5165 g Säure 0,1695 g Wasser und 1,0525 g Kohlensäure, Sauerstoffgas wurde nicht dabei angewendet; und 0,299 g gaben 18,22 ccm Stickstoffgas für 0° und 760 mm B. berechnet; danach besteht die Säure in 100 Theilen aus

56,38 Kohlenstoff, 3,64 Wasserstoff, 7,73 Stickstoff, 32,24 Sauerstoff.

Wenn sie aus 18 C 14 H 2 N 8 O besteht, so enthält sie

56,34 Kohlenstoff, 3,58 Wasserstoff, 7,25 Stickstoff, 32,78 Sauerstoff.

Hiermit stimmt die durch die Untersuchung gefundene Zusammenstellung so nahe überein, dass dieses Verhältniss als das richtige anzusehen ist; sie hat sich demnach gebildet, indem ein Atom Salpetersäure sich mit einem Atom Zimmtsäure vereinigte und ein Atom Wasser sich ausschied.

Um die Zusammensetzung der Salze zu bestimmen, wurde das Silbersalz untersucht; es war durch Fällung von neutralem, salpetersaurem Silberoxyd mit zimmtsalpetersaurem Ammoniak dargestellt worden; wenn es bei 100° getrocknet worden ist, so giebt es, wenn es darauf bei 140° erhitzt wird, wobei die Zersetzung anfängt, kein Wasser mehr ab; das analysirte Silbersalz war bei 120° getrocknet worden. 1,0661 g zimmtsalpetersaures Silberoxyd gaben, vorsichtig zersetzt, 0,3785 g Silber; 1,8055 g gaben 0,8757 g Chlorsilber und 1,2535 g gaben 0,590 g Chlorsilber; nach dem ersten Versuch sind in 100 Theilen 38,12, nach dem zweiten 38,31 und nach dem dritten 38,11 Silberoxyd enthalten. Aus dieser Untersuchung folgt, dass, indem das Silberoxyd sich mit der Säure verband, sich noch eine Proportion Wasser ausgeschieden hat, und die an Basen gebundene Säure aus 10 C 12 H 2 N 7 O besteht; berechnet man nach diesem Verhältniss die Zusammensetzung des Silbersalzes, so enthält es 38,41 Silberoxyd und 61,59 Säure.

Noch besser kann man diese Zusammensetzung durch die Analyse des Aethers, welchen man reiner als das Silbersalz erhalten kann, nachweisen; 0,52375 g Aether gaben 0,234 g Wasser und 1,13075 g Kohlensäure;

er enthält danach in 100 Theilen 59,74 Kohlenstoff und 4,955 Wasserstoff. Wenn er aus 18C 12H 2N 7O + 4C 10H 1O besteht, so enthält er

60,14 Kohlenstoff, 4,91 Wasserstoff, 6,33 Stickstoff, 28,61 Sauerstoff.

Die Zimmtsalpetersäure ist bisher, obgleich über die Einwirkung der Salpetersäure auf die Zimmtsäure viele Versuche angestellt worden sind, unbeachtet geblieben, weil man die Temperatur sich zu stark erhöhen liess; nimmt man nämlich mehr Zimmtsäure als einen Theil auf acht Theile Salpetersäure, so steigt die Temperatur über 60°, und sobald diese Temperatur eintritt, findet eine heftige Zersetzung der Salpetersäure statt; es bildet sich eine Säure, welche von Plantamour zuerst beobachtet, deren Zusammensetzung von Marchand und Mulder ermittelt worden ist, und über deren Salze Mulder eine ausführliche Untersuchung angestellt hat, die Benzoësalpetersäure nämlich, und ausser dieser noch eine andere, welche noch nicht untersucht worden ist. Mulder hat diese Säure ausser aus der Zimmtsäure auch aus dem Zimmtöl und der Benzoësäure dargestellt. Die krystallisirte Säure besteht nach ihm aus 14C 10H 2N 8O und, wenn sie an Silberoxyd gebunden ist, aus 14C 8H 2N 7O; sie verhält sich also zur Benzoësäure wie die Zimmtsalpetersäure zur Benzoësäure. Mulder giebt an, dass die Benzoësalpetersäure sich unter Entwickelung von Stickstoffoxyd nach längerem Kochen bilde; erhitzt man jedoch Salpetersäure mit Benzoësäure nur einige Zeit, so dass sich sehr wenig an Stickstoffoxyd entwickelt hat, so hat sich die Benzoësäure ganz in die neue Säure umgeändert, so dass die Entwickelung von Stickstoffoxyd von der Einwirkung der Salpetersäure auf Benzoësalpetersäure herrührt. Die so dargestellte Säure wurde mit Kupferoxyd verbrannt, und ihre Zusammensetzung ganz so wie die von Mulder dargestellte gefunden; einige Verschiedenheit in den Salzen, z. B. dass das Natronsalz gut krystallisirt erhalten werden kann und nicht zerfliesst, rührt vielleicht von der hiesigen trocknen Luft her. Diese Säure bildet sich unstreitig stets, wenn Salpetersäure auf Substanzen wirkt, die durch Oxydation Benzoësäure geben. Von dieser Säure ist jedoch die Säure, welche man durch Oxydation des Anisöls erhält, durchaus verschieden; diese Säure ist keine Benzoësäure und enthält keinen Stickstoff, sie löst sich ohne Zersetzung in konzentrirter Salpetersäure auf, verbindet sich damit und bildet eine neue Säure, der Zimmtsalpetersäure und Benzoësalpetersäure analog zusammengesetzt; diese Säuren wurden in diesem Sommer von Weltzien dargestellt und werden jetzt näher von ihm untersucht.*)

*) Dieselben Säuren sind auch nach einer Notiz in dem Septemberheft der Annalen der Pharmacie von Cahors aufgefunden und analysirt.

Mulder nennt die von ihm untersuchte Säure acide nitrobenzique; da sie der Benzoëschwefelsäure, der Zimmtsalpetersäure analog zusammengesetzt ist und sich auf eine ähnliche Weise bildet, so scheint der Name Benzoësalpetersäure am passendsten. — Mit Schwefelsäure lässt sich die Zimmtsäure nicht auf dieselbe Weise verbinden wie die Benzoësäure, sie wird dadurch zersetzt; destillirt man die Zimmtsäure mit Kalkerdehydrat, so erhält man nicht, wie bei der Benzoësäure, einen Kohlenwasserstoff und kohlensaure Kalkerde; die Zimmtsäure wird in verschiedene Produkte zerlegt; Kohlensäure und Kohle bleiben bei der Kalkerde zurück; die übergegangene Masse hinterlässt, der Destillatiou unterworfen, einen bedeutenden theerähnlichen Rückstand, und die übergegangene Flüssigkeit hat keinen konstanten Kochpunkt, sondern sie verhält sich in dieser Hinsicht wie Steinöl; sie riecht wie Benzin, unterscheidet sich aber davon dadurch, dass sie tief unter 0° noch flüssig ist; sie ist unstreitig ein Gemenge, welches vielleicht Benzin enthält; ob dieser oder ein anderer Kohlenwasserstoff die von verschiedenen Chemikern angegebenen Verbindungen mit Schwefelsäure u. s. w. liefert, die nach den Angaben derselben den Benzinverbindungen analog zusammengesetzt sind und einen Kohlenwasserstoff, welcher aus 16C 16H besteht, enthalten, müssen weitere Untersuchungen entscheiden. Diesem Destillationsprodukt ähnlich, verhalten sich nach einer Untersuchung von Croft die ölartigen Substanzen, welche man erhält, wenn man Kampher und Zimmtöl durch ein glühendes Rohr leitet. Aus den bisher angestellten Untersuchungen lässt sich nicht entscheiden, ob die Zimmtsäure der Benzoësäure analog aus einem Kohlenwasserstoff und Kohlensäure, oder aus Benzin mit einer anderen Säure verbunden, welches das Wahrscheinlichere ist, bestehe; für die letztere Meinung spricht die Umänderung der Zimmtsäure mit verdünnter Salpetersäure in Bittermandelöl, welches als aus Benzin und Ameisensäure weniger ein Atom Wasser zusammengesetzt angesehen werden kann und in Benzoësäure; in welchem Falle nur derjenige Theil der Verbindung, welcher von der Säure herrührt, sich würde oxydirt haben, und der, welcher vom Benzin herrührt, unverändert geblieben sein würde.

Die Benzoëschwefelsäure, die Benzoësalpetersäure und Zimmtsalpetersäure gehören zu einer Gruppe von Verbindungen, von denen man annehmen muss, dass sie aus einer unorganischen Säure und einer sogenannten organischen Säure bestehen; in den salpetersauren Verbindungen ist ein Atom von beiden Säuren enthalten, in den schwefelsauren ist ein Atom Benzoësäure mit zwei Atomen Schwefelsäure verbunden; sie ist eine zweiatomige Säure. Die Kapazität dieser Säuren richtet sich nach der unorganischen Säure, die organische ist damit

verbunden, ohne auf die Sättigung Einfluss zu haben, auf ähnliche Weise wie in der Kieselflusssäure Fluorkiesel mit dem Fluorwasserstoff, und wie indifferirte Körper organischen Ursprungs, z. B. Benzin, sich mit Säuren verbinden. Diese Gruppe zeigt auf eine klare Weise, wie mit jedem hinzukommenden Atom ein Atom Wasser austritt, welches man sich so zu denken hat, dass da, wo z. B. ein Atom Benzin und ein Atom Kohlensäure sich berühren, ein Atom Wasser austritt, und dass da, wo ein Atom Benzoësäure und ein Atom Salpetersäure sich berühren, von dieser ein Atom Sauerstoff und vom Benzin der Benzoësäure ein Doppelatom Wasserstoff als Wasser austritt, so dass eine neue Säure entsteht, welche weder Benzin, noch Kohlensäure, noch Salpetersäure enthält; aber die übrig gebliebenen Atome in derselben relativen Lage wie vorher. In diesen drei Säuren können die beiden in jeder Säure enthaltenen Säuren nur schwache Verwandtschaft zueinander haben, welches man aus der geringen Wärmeentwickelung, welche bei ihrer Bildung stattfindet, anzunehmen berechtigt ist, da man die Wärme, welche bei einer chemischen Verbindung frei wird, als das Maass der chemischen Verwandtschaftskraft ansehen darf; wenn sich Schwefelsäure mit Benzoësäure, oder Salpetersäure mit Zimmtsäure verbinden, so wird nicht so viel Wärme frei, als wenn die Schwefelsäure sich mit einem Atom Wasser vereinigt. Dessenungeachtet werden diese Verbindungen weder bei der gewöhnlichen Temperatur noch beim Kochpunkt der Auflösungen durch einen Ueberschuss von Basis zersetzt; diese Verbindungen sind also auch in dieser Hinsicht als eigenthümliche anzusehen, wofür bei den sogenannten unorganischen keine Analogie vorkommt.

57.

Gutachten

über den Einfluss der Erwärmung von Zimmern und Räumen durch heisse Luft auf die Gesundheit der Bewohner derselben.

Medicin. Zeitung, Berlin 1840, No. 47 u. 48.

Die Heizung von Gebäuden, grösseren Räumen und Zimmern durch einströmende heisse Luft ist in vielen Ländern, besonders in grossen Städten und bei Anlagen, auf welche eine besondere Sorgfalt verwendet worden, mit Berücksichtigung der wissenschaftlichen Hülfsmittel von sachkundigen Männern vielfach ausgeführt worden, und während einer langen Reihe von Jahren hat man darüber Erfahrungen einsammeln können; dessenungeachtet ist das Urtheil über den Erfolg

dieser Heizungsmethode, besonders in Bezug auf die Gesundheit der Personen, welche Räume, die nach dieser Methode geheizt werden, bewohnen oder sich lange darin aufhalten, sehr verschieden, und während bei einigen Anlagen die Nachtheile dieser Heizungsmethode so vollkommen beseitigt sind, dass alle Klagen aufgehört haben, hat man an anderen ihnen nicht abhelfen können, an anderen diese Heizungsmethode aufgegeben und gewöhnliche Oefen eingeführt. Um ein vollständiges Urtheil über diese Heizungsmethode, insbesondere in Vergleich mit der Heizung durch gut eingerichtete Oefen und durch warmes Wasser oder Dampf abgeben zu können, sieht sich die wissenschaftliche Deputation gezwungen, das Technische dieser Anlage besonders zu berücksichtigen, weil man daraus die Ursachen der Nachtheile dieser Heizungsmethode und insbesondere die Mittel, diese bei einigen Anlagen zu beseitigen, oder bei anderen die Unmöglichkeit, diesen abzuhelfen, kennen lernen und beurtheilen kann.

Beim Heizen von bewohnten Räumen bezweckt man, in denselben eine für die Bewohner und ihre Beschäftigungen passende Temperatur mit den geringsten Kosten zu erhalten; für gesunde Personen und bei gewissen Beschäftigungen kann diese Temperatur um mehrere Grade schwanken; in Krankenzimmern muss dieses Schwanken so unbedeutend als möglich sein. Die Wärme, welche ein Raum dadurch verliert, dass die warme und leichte Luft desselben aus allen höher liegenden Oeffnungen und Ritzen der Fenster und Thüren ausströmt, und die kalte durch die tiefer liegenden einströmt, und dadurch, dass die Wände, Fenster und Thüren an die kalte Luft Wärme durch Leitung abgeben, muss so ersetzt werden, dass innerhalb einer gewissen Zeit nur eine geringe Abkühlung stattfindet.

Die Wärme, welche ein Raum auf die angegebene Weise verliert, haben Tredgold und Andere, indem sie von dem bekannten Leitungsvermögen des Glases u. s. w. ausgingen, zu berechnen versucht. Bei dieser Berechnung sind jedoch so viele Voraussetzungen zu machen, z. B. über die Grösse der Ritzen und Löcher, über die Bewegung der kalten Luft an der Fensterfläche, dass sie nicht einmal als ein Anhaltspunkt dienen kann. Genauere Zahlenwerthe erhält man, wenn man von der Menge Brennmaterial, welche nothwendig ist, um einen bestimmten Raum bei einer konstanten Temperatur zu erhalten, ausgeht, worüber viele und gute Beobachtungen gemacht worden sind. Für diese Bestimmung kann man nämlich die Versuche benutzen, welche mit gut eingerichteten schwedischen oder russischen Kachelöfen angestellt worden sind. Wenn diese Oefen mit einem Rost versehen sind, so muss die ganze Luft, welche durch den Ofen entweicht, durch das Brennmaterial hindurchgehen; an den Ofen wird die erzeugte Wärme so vollständig

abgegeben, dass sie in den Schornstein nur noch so warm einströmt als nothwendig ist, damit keine Feuchtigkeit im Ofen zurückbleibt, mit einer Temperatur nämlich von 80 bis 100° R. Wenn der Raum oder das Zimmer so gut als möglich verschlossen und mit Doppelfenstern versehen worden ist, so wird ein Raum von 10 000 Kubikfuss 24 Stunden lang mit 100 Pfund Holz bei einer Temperatur, welche 30° höher als die der äusseren Luft ist, erhalten. Da bei den Versuchen, woraus dieses Resultat entnommen ist, der Verlust an Wärme durch Erkalten geringer war, als er bei bewohnten Räumen möglicher Weise sein kann, so bieten diese Zahlenwerthe einen sicheren Anhaltspunkt dar, um daraus die übrigen Verhältnisse zu berechnen, welche bei dem geringsten Wärmeverluste eintreten.

Durch die Wärme, welche frei wird, wenn 1 Pfund Holz (Birkenholz) verbrennt, werden 2260 Pfund Wasser um 1° R., und da die Wärmekapazität der Luft viermal kleiner als die des Wassers ist, 9040 Pfund Luft um 1° R., oder $301\frac{1}{3}$ Pfund Luft um 30° R. erwärmt; also die Wärme, welche beim Verbrennen von 100 Pfund Holz frei wird, erwärmt $30133\frac{1}{3}$ Pfund Luft um 30° R. Da zum Verbrennen von 100 Pfund Holz 1000 bis 1200 Pfund Luft nothwendig sind, so geht, wenn die gasförmigen Produkte der Verbrennung und die unverbrannte Luft mit einer Temperatur, die ungefähr 100° R. höher, als die des Zimmers ist, aus dem Schornsteine entweichen, dadurch ungefähr so viel Wärme verloren, als $3333\frac{1}{3}$ $\left(\frac{1000 \cdot 100}{30}\right)$ Pfund Luft um 30° R. erwärmen würden; rechnet man noch ebenso viel auf die Verflüchtigung des im Holze enthaltenen Wassers und auf andere Verluste, so würde das Zimmer durch den Ofen so viel Wärme erhalten, als nöthig ist, um die Temperatur von $23466\frac{2}{3}$ Pfund Luft um 30° R. zu erhöhen. Die Luft, welche in dem Zimmer enthalten ist und 10 000 Kubikfuss beträgt, wiegt, da 1 Kubikfuss atmosphärische Luft 0,086 Pfund wiegt, 860 Pfund. Die Wärme, welche ein Ofen durch Verbrennen von 100 Pfund Holz erhält, und durch die 24 Stunden hindurch ein Raum von 10 000 Kubikfuss bei einer Temperatur, die 30° R. höher, als die der äusseren Luft ist, erhalten wird, erwärmt eine Luftmenge, die 27,3 $\left(\frac{30133\frac{1}{3} - 6666\frac{2}{3}}{860}\right)$ mal grösser ist, um 30° R., oder dieselbe Luftmenge 27,3 mal um 30° R. Gegen diese Rechnung, bei welcher als unnöthig kleine Korrektionen für Thermometer- und Barometerstand nicht berücksichtigt worden sind, ist im Allgemeinen nichts einzuwenden, besonders da man dadurch eher eine zu niedrige, als zu hohe Zahl erhält; sie zeigt sehr deutlich, dass beim Heizen von Räumen die darin enthaltene Luft nur einen sehr geringen Theil der durch das Verbrennen frei gewordenen Wärme zur Erwärmung bedarf, dass besonders die Masse des Ofens, ausserdem aber

auch die übrigen im Zimmer enthaltenen Gegenstände und die Wände desselben den grössten Theil der Wärme erhalten und dass diese sie langsam an die Luft abgeben, so dass sie als ein grosses Reservoir zu betrachten sind, worin 26,3 mal mehr Wärme enthalten ist, als die Luft zu einmaliger Erwärmung um 30° R. bedarf. Auf ein solches Verhältniss wird man durch viele Erscheinungen im täglichen Leben aufmerksam gemacht; wenn man ein Fenster oder eine Thür öffnet, so findet der Luftwechsel so rasch statt, dass die im Zimmer enthaltene Luft bald durch neue ersetzt worden ist; schliesst man das Fenster oder die Thür wieder, so wird die Temperatur der Luft des Zimmers, wenn die einströmende Luft auch um 30° R. kälter war, nur um einige Grade niedriger als vorher sein. Hat ein geheiztes Zimmer eine Temperatur von 16° R., und öffnet man die Thür eines daranstossenden gleich grossen Zimmers, dessen Temperatur 10° R. beträgt, so ist, wenn die Luftmassen sich gehörig gemengt haben, die Temperatur des Gemenges nicht die mittlere, 13° R., sondern 15° R. und etwas darüber.

Um ein Zimmer mit heisser Luft bei einer Temperatur, welche 30° R. höher ist, als die der äusseren Luft, zu erhalten, muss man demnach so viel heisse Luft einströmen lassen, dass die Gegenstände im Zimmer und die Wände so stark erwärmt werden, dass sie die Luft im Zimmer 26,3 mal um 30° R. erwärmen können. Beträgt die Temperatur des Zimmers 15° R. und die der heissen einströmenden Luft 100° R., so dass also 85° R. von derselben abgegeben werden können, wodurch nur $2\frac{5}{6}$ soviel Luft, als in das Zimmer hineingeht, um 30° R. erwärmt werden können, so muss 9,6 $\left(\frac{27,3}{2\frac{5}{6}}\right)$ mal soviel heisse Luft, als in dem Zimmer enthalten ist, einströmen, damit es die nöthige Wärmemenge enthält, also bei einem zweimaligen Heizen jedesmal 4,8 mal soviel; ebenso muss bei einem einmaligen Heizen, wenn die Temperatur des Zimmers 15° R. höher sein soll, als die äussere Luft, 4,8 mal mehr Luft einströmen, als der Inhalt des Zimmers beträgt. Hierbei ist zwar zu berücksichtigen, dass die Erwärmung der Zimmer allerdings durch heisse Luft geschieht, dass aber auch die Erwärmung der Kanäle, welche in den Mauern liegen, und durch die die heisse Luft strömt, zur Heizung des Zimmers beiträgt; da jedoch die Zahlen für die Erkaltung sehr niedrig angenommen sind, so kann diese Quelle der Erwärmung der Zimmer unberücksichtigt bleiben.

Die Luftheizung beruht demnach wesentlich darauf, dass die Wände des Zimmers und die darin befindlichen Gegenstände durch die heisse einströmende Luft erwärmt werden und die erhaltene Wärme an die Luft wieder abgeben; sie vertreten daher gewissermaassen den Ofen bei der gewöhnlichen Heizung, nachdem die Verbrennung darin aufgehört und der Ofen verschlossen worden ist.

Die Heizung mit heisser Luft kann für die Gesundheit nachtheilige Folgen haben, oder einer änderen Methode an Zweckmässigkeit nachstehen, wenn die Erwärmung der Räume nicht gehörig erfolgt oder auf eine andere Weise zweckmässiger erfolgen kann, oder wenn die Luft fremdartige, insbesondere die Respiration beschwerende Substanzen in die Zimmer führt, oder wenn die Luft zu trocken und besonders, wenn der Wechsel der trockenen Luft in dem Zimmer zu häufig erfolgt. Ueber den letzteren Punkt giebt die Theorie dieser Heizungsmethode, womit auch die Erfahrung übereinstimmt, hinreichend Auskunft; über die beiden anderen hat die wissenschaftliche Deputation bei den vielen hier vorhandenen Anlagen Gelegenheit gehabt, zuverlässige Beobachtungen zu erhalten; der Charitédirektion verdankt sie unter anderen die Mittheilung einer grossen Reihe von Thermometerbeobachtungen in den Zimmern und ein genau geführtes Protokoll über den Zustand der Luft in denselben, vom 2. November 1837 bis zum 7. April 1838.

Bei diesen Beobachtungen über die Temperatur der Räume hing das Thermometer an der Wand, so dass eigentlich nicht die Temperatur der Luft in den Zimmern, sondern die an der Wand beobachtet wurde, also die Temperatur, welche durch die gegenseitige Einwirkung der erhitzten oder erkalteten Luft und der Wand entsteht; aus diesen Thermometerbeobachtungen kann man daher nur auf die Erwärmung im Allgemeinen einen Schluss machen. In der Charité werden vier Etagen durch einen Ofen geheizt, welcher im Keller steht; wenn um 3 Uhr angeheizt worden ist, wird die Klappe einer Etage um $5\frac{1}{2}$, die der anderen um $6\frac{1}{4}$, die der dritten um 7 und die der vierten um 8 Uhr geöffnet, so dass diese erst um 9 Uhr gehörig erwärmt ist; wenn die Klappe einer Etage geöffnet wird, wird die der anderen geschlossen. Dadurch, dass die Erwärmung nicht zu gleicher Zeit geschieht, erwächst ein Nachtheil für die Aufrechterhaltung einer bestimmten Tagesordnung; man kann diesen zwar dadurch beseitigen, dass man während der Zeit des Einströmens die Klappen in den Etagen abwechselnd mehrere Male öffnet und verschliesst; auf jeden Fall wird die Heizung vollständig erst um 9 Uhr sein, also $3\frac{1}{2}$ Stunde dauern.

Wenn die Temperatur im Freien unter + 5 ° R. sinkt, werden die Zimmer durch eine Feuerung nicht mehr gehörig erwärmt; wenn nach dem Ausströmen die Temperatur 16 ° R. beträgt, so ist sie 7 Stunden nachher nur noch 13 ° R. Sinkt im Freien die Temperatur tiefer, bis — 15 ° R., so ist es sehr schwierig, besonders auf den Flügeln, die Zimmer gehörig warm zu halten, den 8. Januar z. B. musste bei einer Temperatur von — 13 ° R. die Feuerung den ganzen Tag hindurch unterhalten werden, ohne dass man eine genügende Erwärmung bewirken konnte; während die heisse Luft in die eine Etage einströmte, war die andere

schon erkaltet; anderthalb bis zwei Stunden waren hinreichend, ein Sinken der Temperatur von 4°, 5° bis 6° R. zu bewirken. Wenn die Röhren bis zum Rothglühen erhitzt wurden und man ununterbrochen heizte, so das zuletzt die Wände, worin die Kanäle für den heissen Strom liegen, so heiss wurden, dass sie die Stelle des Ofens vertraten, war bei einer so niedrigen Temperatur im Freien eine hinreichende Wärme zu erzeugen; insbesondere ist die gehörige Erwärmung der Zimmer schwer zu bewerkstelligen, wenn ein starker Wind auf die Fenster stösst. Man kann mit der heissen Luftheizung zwar allerdings, wie man hieraus ersieht, bei gewissen Dispositionen und sehr zweckmässigen Einrichtungen, besonders wenn man die Erkaltung der Räume zu verhindern sucht, die nöthige Temperatur erhalten, in einigen Theilen des Gebäudes und in einigen Räumen jedoch viel schwieriger als in anderen, wie dies bei einer Heizung, die durch einen heissen Luftzug bewirkt wird, welcher auf mannigfache Weise gestört und gehemmt werden kann, nothwendiger Weise der Fall sein muss, so dass bei dieser Heizungsmethode, wenn die Witterungsverhältnisse dafür ungünstig sind, die dadurch entstehenden Nachtheile viel schwerer zu beseitigen sind, als bei der Heizung mit gut eingerichteten Kachelöfen.

Was die Vertheilung der Wärme in den Zimmern anbetrifft, von der Zeit des Einströmens an bis zu der Zeit, wenn die Temperatur der Luft und der Wände sich ins Gleichgewicht gesetzt haben, so hat die wissenschaftliche Deputation sich darüber noch keine genaue Thermometerbeobachtungen verschaffen können; die heisse Luft strömt mit einer solchen Geschwindigkeit in das Zimmer hinein, dass man auf einen Abstand von 3 bis 4 Fuss von der Oeffnung sich nicht aufhalten kann; sie mengt sich zwar bei diesem raschen Ausströmen mit der Luft des Zimmers, es wird aber stets die heisse Luft in dem oberen Theile des Zimmers sich ansammeln, und da die Abgabe der Wärme an die Wände des Zimmers nicht in dem Verhältnisse erfolgen kann, wie die Luft einströmt, so wird, so lange die Einströmung dauert, die Temperatur im oberen Theile des Zimmers viel höher als in dem unteren sein, wie dies auch bei anderen Heizungsmethoden, z. B. beim Heizen mit eisernen Oefen, der Fall ist; bei gut eingerichteten Kachelöfen ist dagegen die Temperatur der Luft in den verschiedenen Theilen des Zimmers viel gleichmässiger. Je kleiner die Zimmer sind, je grösser die Quantität der heissen Luft ist, welche in das Zimmer einströmt, und je kürzer die Dauer der Einströmung ist, um so ungleicher wird die Temperatur in den Räumen sein. Wenn dagegen die Räume sehr gross sind und die Einströmung sehr lange dauert, wie es z. B. beim Königlichen Museum der Fall ist, wo die heisse Luft von 4 Uhr morgens

bis 2 Uhr nachmittags einströmt, findet eine sehr gleichmässige Wärmevertheilung statt.

Schädliche Substanzen, welche durch die einströmende Luft in das Zimmer geführt werden, können theils vom Brennmaterial herrühren, theils können durch den Luftzug Substanzen mit fortgerissen werden, die mit den heissen eisernen Röhren, welche zuweilen bis zum Rothglühen erhitzt werden, in Berührung kommen und dadurch zersetzt werden, wodurch empyreumatische Produkte gebildet werden, die einen unangenehmen Geruch verbreiten und auf die Respirationsorgane schädlich einwirken können. Da der Heizapparat aus einzelnen Stücken zusammengefügt ist, welche bis zu einer sehr hohen Temperatur erhitzt werden, die in allen Theilen nicht dieselbe ist, so kann bei der starken Ausdehnung des Eisens durch die Hitze ein vollkommen dichter Verschluss nicht vorausgesetzt werden; so lange innerhalb des Ofens ein rascher Luftzug stattfindet, werden die Verbrennungsprodukte durch den Schornstein fortgeführt; am Ende der Feuerung können aber leicht halb verbrannte Holz- oder Torfstücke, welche durch den Rost gefallen sind, einen üblen Geruch in den Zimmern verbreiten, auch kann bei einem für den Zug im Schornstein ungünstigen Winde Rauch in die Räume getrieben werden, aus welchen die Luft in den Heizraum und in die Zimmer geführt wird. Dieser letztere Fall soll insbesondere in der Charité manchmal zu Klagen Veranlassung gegeben haben. Bei anderen Heizungsmethoden können auch ähnliche Nachtheile stattfinden, doch sind sie alsdann leichter zu beseitigen als bei einem Apparat von grossem Umfange; tritt besonders der Fall ein, dass während einer grossen Kälte die Röhren springen, oder der Apparat auf eine andere Weise schadhaft wird, so ist eine Reparatur schwer auszuführen und dauert längere Zeit, so dass alle Zimmer, in die die Luft aus diesem Apparat geführt wird, nicht geheizt werden können. Was die Bildung von empyreumatischen Substanzen anbetrifft, so kann man diese zum grössten Theile verhindern, wenn man nur reine Luft in den Heizraum einströmen lässt; lässt man dagegen Luft aus dem Raume, worin der Heizer sich befindet, einströmen, so wird, wenn derselbe mit Torf heizt und Staub von Torf in der Luft verbreitet ist, der Torfstaub mit fortgerissen werden, an den heissen Röhren sich zersetzen, und die Luft, welche in die Zimmer einströmt, wird höchst unangenehm riechen und beim Einathmen Gesunden wie Kranken sehr beschwerlich fallen. Wie gross übrigens die Quantität von fremden Substanzen ist, welche durch den heissen Luftstrom in die Zimmer geführt werden, sieht man in den Wassergefässen im Königlichen Museum, über welche die heisse Luft streicht, und in welche sich diese Substanzen zum Theil absetzen; nach acht Tagen ist

der Bodensatz, welcher in diesen Gefässen sich gebildet hat, einen Zoll hoch. Auch in den Zimmern der Charité bemerkt man nach kurzer Zeit eine Staubschicht.

Durch das Einströmen der heissen Luft, deren Quantität viele Male grösser als die im Zimmer enthaltene Luft ist, wird beim Heizen die im Zimmer befindliche Luft vollständig verdrängt, so dass für einen Luftwechsel in den Zimmern nicht weiter gesorgt zu werden braucht. Die Kanäle, welche die Luft aus dem Zimmer unter den Rost führen, sind daher in dieser Beziehung nicht nöthig, können häufig dagegen schädlich werden, weil bei Windstössen und bei anderen Umständen Rauch dadurch in die Zimmer eintritt; in der Charité öffnet man sie daher in vielen Zimmern nicht mehr.

Die Luft, welche in die Zimmer einströmt, kommt von aussen und enthält daher nie mehr und fast immer weniger Feuchtigkeit (Wassergas), als sie bei der Temperatur, welche im Freien herrscht, aufnehmen kann.

In 760 Theilen Luft sind dem Maasse nach, wenn sie hinlänglich mit Wasser in Berührung war, beim mittleren Barometerstande enthalten:

bei	— 20° C.	1,33	Theile Wassergas
„	— 15° C.	1,88	„ „
„	— 10° C.	2,63	„ „
„	0° C.	5,06	„ „
„	10° C.	9,48	„ „
„	15° C.	12,84	„ „
„	20° C.	17,41	„ „
„	30° C.	30,64	„ „
„	37,5° C. . . .	46,50	„ „
„	50° C.	88,74	„ „
„	90° C.	525,28	„ „

Die Wassermenge, welche die Luft aufnehmen kann, nimmt, wie es die Tabelle zeigt, in einem steigenden Verhältnisse mit der Erhöhung der Temperatur zu, und in demselben Grade vergrössert sich auch die Kraft, mit welcher sie den Gegenständen, welche sie berührt, Wasser entzieht. Es ist aus dem gewöhnlichen Leben bekannt, dass die Luft schon in dem Zustande der Trockenheit, wie sie oft bei uns vorkommt, dem Holze mit einer solchen Kraft Wasser entzieht, dass es zerreisst, während trockenes Holz mit grosser Kraft aus einer feuchten Luft Wasser anzieht, und wenn man es anfeuchtet, mit einer solchen Kraft, dass es zum Sprengen von Steinen (z. B. von Granit in Russland) angewendet wird. Trägt man auf Glas eine etwas dicke Schicht von Leim auf und

lässt das Glas eine Zeit lang der trockenen Luft ausgesetzt stehen, so entzieht die Luft dem Leime das Wasser mit einer solchen Kraft, dass der Leim, indem er sich zusammenzieht, Stücke aus dem Glase herausreisst. Die Luft, welche in die Zimmer einströmt, ist besonders bei grosser Kälte in einem hohen Grade trocken, und wenn sie auch bis auf die Temperatur, welche die Luft in den heissen Sommertagen zuweilen hat, erkaltet ist, in einem Zustande von Trockenheit, wie sie bei uns nie vorkommt und nur etwa in einigen Gegenden von Afrika und ähnlichen Ländern beobachtet worden ist; sie trocknet alle Gegenstände, mit denen sie in Berührung kommt, aus, welches man am besten an den Thüren der mit Luft geheizten Räume sehen kann. Ein auf diese Weise geheiztes Zimmer ist als leerer Behälter für Feuchtigkeit anzusehen, so dass selbst nach längerer Zeit, nachdem das Heizen aufgehört hat, von den ausgetrockneten Gegenständen der Luft Feuchtigkeit entzogen wird. Bei vielen Anlagen gelingt es dadurch, dass man Gefässe mit Wasser vor-, oder, was besser ist, in die Ausströmungsöffnung hineinstellt, mit der Luft so viel Wassergas in die Räume hineinzuführen, dass die Luft den nöthigen Grad von Feuchtigkeit erhält. Wie vollkommen dieses gelingen kann, davon überzeugt man sich am besten im Königlichen Museum, so dass dort, wo die Anlage einer solchen Heizung für die auf Holz gemalten Bilder sehr gefährlich werden konnte, man keine Nachtheile beobachtet, noch zu fürchten hat. Aus dem Verhalten des Holzes kann man am zuverlässigsten auf den Feuchtigkeitsgrad schliessen, und da man an keinem Stücke ein Werfen und noch weniger ein Zerreissen beobachtet, so kann man überzeugt sein, dass die Luft nicht zu trocken ist; auch klagen einige Aufseher, denen die heisse trockene Luft vorher sehr beschwerlich war, seit der Anwendung des Wassers nicht mehr. Im Museum wird jedoch ein sehr grosser Raum mit heisser Luft geheizt, und das Einströmen dauert zehn Stunden hindurch, wodurch Ungleichheiten, welche beim Einströmen im Feuchtigkeitszustande der Luft stattgefunden haben können, kompensirt werden. Bei kleineren Räumen und wenn die Einströmungszeit nur kurz ist, kann eine solche Kompensation weniger stattfinden, so dass an vielen Orten, wo man dieses Hülfsmittel angewendet, die Klagen nicht aufgehört haben.

Die Nachtheile, welche aus der Heizung von Räumen mit heisser Luft für die Gesundheit der Bewohner derselben entspringen, können sehr verschieden nach der Beschäftigung und der Konstitution der Bewohner sein. Der rasche Wechsel der Temperatur, besonders das rasche Eintreten einer zu niedrigen Temperatur, ist bei Personen, welche sich mit anstrengenden Handarbeiten beschäftigen, durchaus von keinem Einflusse auf die Gesundheit; für Personen, welche sitzen, be-

sonders mit Arbeiten sich zu beschäftigen haben, welche den Geist anstrengen, sehr störend; für Personen, bei welchen Anlagen zu Krankheiten der Respirationsorgane vorhanden sind, und solche, welche sich leicht erkälten, nachtheilig, und für Personen, deren Respirationsorgane krank sind, bei Entzündungen im Allgemeinen, bei akuten Exanthemen u. s. w. gefährlich.

Rauch und empyreumatische Substanzen können, wie dieses auch bei den gewöhnlichen nicht gut angelegten Heizungen der Fall ist, mehr oder weniger nachtheilig für die Bewohner sein; bei der Heizung durch heisse Luft ist in dieser Hinsicht jedoch nichts Besonderes zu bemerken.

Am meisten muss unstreitig die grosse Trockenheit der Luft in Bezug auf die Gesundheit berücksichtigt werden. Der grösste Theil des Wassers, welches der Mensch geniesst, wird durch die Lungen und durch die Haut wieder ausgesondert und zwar luftförmig, indem die Luft, welche mit der feuchten Haut und den feuchten Wänden der Luftwege der Lungen in Berührung kommt, ihnen Wasser entzieht, und zwar ebenso, wie dem Holze und anderen feuchten Gegenständen mit einer bestimmten Kraft, die um so grösser ist, je trockener die Luft ist; die trockene Luft wirkt demnach als ein kräftiges Reizmittel. Kommt trockene Luft, selbst wenn sie nicht zu heiss ist, mit Theilen des Körpers, welche nur mit einer dünnen Oberhaut bedeckt sind, z. B. mit den Lippen, in Berührung, so wird die Feuchtigkeit ihnen so stark entzogen, dass ein starker Blutandrang nach diesen Theilen stattfindet, die Gefässe zerspringen, und diese Theile bluten; verhindert man die Einwirkung der Luft durch einen Fettüberzug, so finden diese Erscheinungen nicht statt, ja, die Wirkungen vieler Arzneimittel beruhen wesentlich darauf, dass man von den kranken Stellen die austrocknende atmosphärische Luft ausschliesst. Die Quantität Wasser, welche dem Körper durch Transpiration und Respiration entzogen wird, ist nach der Trockenheit der Luft sehr verschieden; ist die Luft, welche während eines Tages ein Erwachsener einathmet, für eine Temperatur von 0° mit Wassergas gesättigt, so beträgt das Wasser, welches er ausathmet, ungefähr 1 Pfund, ist sie für 22° R. gesättigt, nur ungefähr $\frac{1}{2}$ Pfund, und wenn sie für 29° R. (die Luft des Siroccos) gesättigt ist, wird kein Wasser mehr ausgeathmet.

Dass trockene Luft sowohl durch die Kraft, womit sie Wasser aus den Theilen des Körpers, mit denen sie in Berührung kommt, auszieht, als durch die Quantität Wasser, welche dem Körper dadurch entzogen wird, einen wesentlichen Einfluss auf den Körper, nicht allein bei Kranken, sondern auch bei ganz gesunden Personen ausübe, kann keinem Zweifel unterworfen sein, und durch die Erfahrung ist es ausgemacht,

dass ein längerer Aufenthalt in warmer trockener Luft für Krankheiten der Respirationsorgane, bei Entzündungen, akuten Exanthemen sehr gefährlich ist, und wenn bei gesunden Personen eine Anlage zu Brustleiden vorhanden ist, der wirkliche Ausbruch der Krankheit dadurch herbeigeführt wird.

Beobachtungen, wodurch auf eine entscheidende Weise bei einzelnen Individuen durch den Aufenthalt in einem mit heisser Luft erwärmten Raume Krankheiten sich erzeugt oder vorhandene Krankheiten einen gefährlichen Charakter angenommen haben, und ein unglücklicher Ausgang erfolgt sei, sind der wissenschaftlichen Deputation nicht mitgetheilt worden; auch kann sie solche, denen sie volles Zutrauen schenken könnte, nicht anführen. In einem früheren Gutachten hat sie schon darauf aufmerksam gemacht, dass die Angaben des Herrn Regimentsarztes Dr. Wache, welcher den üblen Ausgang von Wassersuchten und Brustkrankheiten, epileptische und apoplektische Zufälle im Lazareth zu Thorn, der Heizung mit warmer Luft zuschreibt, nicht so begründet worden sind, dass man sie mit vollkommener Sicherheit als nur durch die heisse Luft bewirkt ansehen dürfte. So sind auch andere Angaben, z. B. die über den Gesundheitszustand der Personen, welche in der langen Halle der Mauth in London, die mit erwärmter Luft geheizt wird, beschäftigt sind, nicht so zuverlässig, dass sie als entscheidende Beobachtungen angeführt werden dürften.*)

Wie die heisse trockene Luft bei der Respiration wirkt, bemerkt sogleich Jeder, der eine solche Luft einathmet; ein Gefühl von Beklommenheit und eine unangenehme Beängstigung stellt sich sogleich ein und bei Brustleiden der Husten.

Heisses Wasser ist in Berlin noch wenig, um mehrere und grössere Räume, worin Personen sich längere Zeit aufhalten, zu erwärmen,

*) Herr Dr. Ure wurde über die häufige und beinahe allgemeine Kränklichkeit der Beamten (200 an der Zahl), welche darin beschäftigt sind, von den Direktoren einer Lebensversicherungsanstalt befragt und hat, dadurch veranlasst, diesen Gegenstand näher untersucht und in der Royal Society (Mechanic's Magazine No. 713) eine Vorlesung darüber gehalten. Das Unwohlsein der Beamten äusserte sich durch ziemlich gleiche Erscheinungen, durch Eingenommenheit des Kopfes, mit zeitweiser Aufgetriebenheit des Gesichts, durch Kälte und Schwäche in den Extremitäten, durch einen mehr schwachen, frequenten und irritablen Puls, als er der Körperkonstitution der einzelnen Individuen nach sein sollte: Erscheinungen, welche auf Andrang des Blutes nach dem Kopfe deuteten, die zuweilen so zunahmen, dass Aderlässe nöthig wurden. Die Luft in der Halle hatte 70 pCt. Trockenheit, während die äussere Luft mit Wassergas gesättigt war. — Bei keiner Anlage in Berlin haben sich die Nachtheile der heissen Luftheizung auf eine solche Weise herausgestellt, so dass die dortige Heizung theils sehr unzweckmässig eingerichtet sein muss, theils noch andere Nebenumstände, z. B. ein sehr kalter Fussboden, mitgewirkt haben können.

angewendet worden, so dass die wissenschaftliche Deputation darüber nur nach fremden Angaben und von dem wissenschaftlichen Standpunkte aus urtheilen kann. Die Heizung beruht darauf, dass aus einem mit Wasser gefüllten verschlossenen Kessel, welcher geheizt wird, Röhren in die Zimmer hinein und wieder in den Kessel zurückgehen. Das zurückgehende Rohr muss tiefer liegen, als das hineingehende; das heisse Wasser, welches im Zimmer seine Wärme abgiebt, fliesst durch das tiefer liegende Rohr fortdauernd in den Kessel zurück, während das erhitzte Wasser in das höherliegende Rohr hineinfliesst, so dass das Wasser einen fortdauernden Kreislauf macht. Diese Heizung ist zunächst mit der von einem eisernen Ofen, welcher von aussen und zwar sehr gelinde geheizt wird, zu vergleichen; sie hat aber den Vortheil, dass, da man die Röhren in verschiedenen Höhen und besonders dem Fussboden nahe, ja selbst unter demselben anbringen kann, man willkürlich nach dem Zwecke die verschiedenen Theile des Zimmers gleichmässig oder den einen etwas mehr als den anderen erwärmen kann. Da die Temperatur des Wassers in den Röhren etwas unter 80° R. ist, so findet keine zu starke Erhitzung der Luft statt, und hat man diese insbesondere zu vermeiden, so braucht man das Wasser nur bis 30°, 40° u. s. w. zu erhitzen; da das Eisen der Röhren ein guter Wärmeleiter ist, so geben sie die Wärme sehr bald an die Luft ab, und nur insofern als das Wasser im Kessel noch eine Zeit lang warm bleibt und zirkulirt, und die Wände des Zimmers als ein Wärmereservoir dienen, kann man, wenn nur einmal am Tage geheizt wird, auf eine nachhaltige Wärme rechnen; wendet man kupferne Röhren statt eiserner an, so wird die Wärme noch schneller abgegeben; bei einer niedrigen Temperatur im Freien wird man daher mehr als ein Mal am Tage heizen müssen. Diese Heizungsmethode hat wie die Oefen, die von aussen geheizt werden, den Nachtheil, dass in dem Zimmer kein Luftwechsel stattfindet, dafür also besonders gesorgt werden muss. Für gewisse Zwecke, z. B. um Auditorien zu heizen, mag es ganz passend sein, den Wasserkessel in einen Kachelofen zu stellen, so dass man vermittelst des Wassers das Zimmer schnell und besonders an allen Stellen gleichmässig erwärmt und der Ofen nachher als Wärmereservoir dient. Die Ausführung einer solchen Heizung für einzelne Zimmer, da sie fortdauernd der Aufsicht von Sachkundigen bedarf, möchte jedoch sehr schwierig sein, indem viele Störungen bei dem komplizirten Apparate eintreten können.

Bei der Heizung mit Wasserdampf sind die Verhältnisse ähnlich, wie bei der mit warmem Wasser; sie ist für die Räume, welche bewohnt werden, jedoch weniger zweckmässig, weil die Temperatur des Dampfes, der durch die Röhren strömt, wenigstens 80° R. ist; die Erwärmung

wird dadurch ungleichförmig und für die Bewohner unangenehm und lässt sich nicht nach dem Bedürfnisse reguliren; hat das Strömen des Dampfes aufgehört, so erkalten die Röhren sehr schnell, und auf eine nachhaltige Wärme ist nicht zu rechnen, während bei der Wasserheizung das Wasser, so lange es noch wärmer, als das Zimmer ist, in den Röhren zirkulirt. Die Anlage dieser Heizung ist kostbarer, als die mit warmem Wasser, und das Heizen kann man nur geschickten und zuverlässigen Leuten anvertrauen.

Was übrigens die verschiedenen Heizungsmethoden anbetrifft, so verdient, wenn nicht besondere Umstände eine andere nothwendig machen, die mit Kachelöfen, welche nach russischer oder schwedischer Art eingerichtet sind, den Vorzug; man erreicht damit die gleichmässigste Temperatur und den nöthigen Luftwechsel mit der grösstmöglichsten Benutzung der Wärme, welche das Brennmaterial giebt, und kann nach dem jedesmaligen Bedürfnisse die Heizung verstärken. Da die Heizung von innen stattfindet, so wird der Verbrennungsprozess durch die Luft des Zimmers unterhalten, welche in den Ofen einströmt und in deren Stelle von aussen frische Luft in das Zimmer hineindringt. Bei der früher angestellten Rechnung bedurfte ein Zimmer von 10 000 Kubikfuss 100 Pfund Holz zur Erwärmung; diese 100 Pfund Holz bedürfen 1000 bis 1200 Pfund oder 11 628 bis 13 953 Kubikfuss Luft, so dass also vollständig die im Zimmer enthaltene Luft beim Heizen durch frische Luft ersetzt wird. Die Wände des Ofens, welcher perpendikuläre Züge hat, sind so stark, dass, obgleich sie innerlich die hohe Temperatur der durchströmenden Gasarten erhalten, und die Wände der Züge, in welche die heissen Gasarten zuerst einströmen, bis zum Rothglühen erhitzt werden, die Temperatur der äusseren Fläche des Ofens dennoch nicht höher, als 60° R. steigt. Bei der glatten Oberfläche der Kacheln wird so wenig Wärme vom Ofen ausgestrahlt, dass sie in einiger Entfernung durchaus nicht für das Gefühl bemerkbar ist und auch in der Nähe nicht beschwerlich wird. Die Vertheilung der Wärme im Zimmer erfolgt dadurch, dass die Luft, die mit der Oberfläche des Ofens in Berührung kommt, erwärmt wird und in die Höhe steigt, und indem dieses fortdauernd mit der Luft, die in die Stelle der erwärmten tritt, stattfindet, wird die Luft der höheren Theile des Zimmers durch die nachfolgende allmählich nach unten gedrängt, und ganz besonders fliesst die Luft, welche Wärme an die Wände und an andere kalte Theile des Zimmers abgiebt, nach unten und dem Ofen wieder zu, so dass die Luft des Zimmers sehr viele Male mit dem Ofen in Berührung kommt, und eine stetige Bewegung in der Luft des Zimmers und dadurch die vollständige Mengung von warmer und kalter Luft bewirkt, und mithin eine gleichartige Temperatur im ganzen Zimmer

erhalten wird. Die äussere Oberfläche des Ofens erhält von innen langsam die Wärme wieder, die sie abgiebt, so dass bei einer bedeutenden Kälte im Freien man ein Zimmer von 10 000 Kubikfuss Inhalt nicht mehr als einmal zu heizen braucht und dabei nur eine sehr geringe Temperaturdifferenz im Zimmer beobachtet. Wenn man zweimal heizt, ist diese Temperaturdifferenz noch geringer, ebenso wenn man in grössere Räume zwei Kachelöfen hineinstellt, wovon man den einen des Morgens, den anderen des Abends heizt; da die Luft in den Schornstein nur noch so heiss hineinströmt, dass sie kein Wasser im Ofen absetzen kann, so bleibt, wenn man, nachdem der Verbrennungsprozess beendigt, die Klappe schliesst, die übrige Wärme im Ofen zurück und wird vollständig für das Zimmer benutzt. Das Heizen selbst erlernt jeder Diener, wenn es ihm nur einige Male gezeigt wird, sehr leicht, und von Rauch hat man, wenn nur der Schornstein gut konstruirt ist, nie zu leiden.

Die wissenschaftliche Deputation ist nach den angeführten Gründen der Meinung:

1. dass die Heizung mit warmer Luft bei sehr grossen Räumen, wenn man die Luft über Gefässe mit Wasser strömen lässt, damit sie nicht zu trocken ist, und wenn die Heizung mit Umsicht und durch eingelernte Leute geschieht, ohne Nachtheil für die Personen, welche sich darin aufhalten, geschehen kann, dass es aber nicht zweckmässig sei, kleinere Räume, Krankenzimmer, Zimmer, die für den Unterricht bestimmt sind, auf diese Weise zu heizen, indem, wenn es auch möglich ist, bei einer grossen Sorgfalt die Nachtheile dieser Heizung in gewissem Grade zu beseitigen, man nicht versichert sein kann, wie es auch die Erfahrung gelehrt hat, dass dieses stets geschehe und allenthalben ausführbar sei; dass überhaupt die Vortheile dieser Heizung die Nachtheile, wohin auch ein grösserer Kostenaufwand in Vergleich mit der Heizung durch schwedische Kachelöfen zu rechnen ist, bei Weitem nicht überwiegen;
2. dass die Wasserheizung für gewisse Zwecke, wenn der Fussboden der Räume zu heizen ist, wenn man kein Brennmaterial in die Räume bringen darf, wenn in diesen leicht entzündliche oder auch kostbare entzündbare Gegenstände enthalten sind, indem bei dieser Heizung noch mehr, als bei der heissen Luftheizung, die Feuersgefahr vermieden wird, sehr passend sei, dass aber diese Heizung, da dadurch kein Luftwechsel hervorgebracht wird, und nur unter gewissen Umständen eine gleichbleibende Temperatur zu erreichen ist, und sie auch mit grösseren Kosten verbunden ist, als die mit Kachelöfen, nur eine beschränkte Anwendung zulasse;

3. dass im Allgemeinen die Kachelöfen nach russischer oder schwedischer Art eingerichtet, welche von innen geheizt werden, jedem anderen bisher vorgeschlagenen Heizapparate, was die Gesundheit, das Wohlbefinden und die Behaglichkeit der Bewohner der dadurch geheizten Räume, sie mögen gesund oder krank sein, und was Ersparung an Brennmaterial anbetrifft, vorzuziehen sind.

Berlin, den 10. Juni 1840.

Königl. wissenschaftliche Deputation für das Medizinalwesen.

58.

Ueber die chemische Verwandtschaftskraft.

Berl. Akad. Ber. 1841, S. 62—80; ausserdem veröffentlicht in Ann. Chim. 4, 1842, S. 67—76, u. 7, 1843, S. 5—15; Bibl. univ. 37, 1842, S. 177—184; Ann. Pharm. 40, 1841, S. 207—230; Pogg. Ann. 55, 1841, S. 95—116; ein Auszug in B. J., 1843, S. 31—32 u. 486—488.

Der Vortragende suchte im ersten Theile seiner Abhandlung zu zeigen, dass die Annahme von zusammengesetzten Atomen, die durch Ausscheidung von Wasser oder von Verbindungen des Wasserstoffs mit elektronegativen Substanzen gebildet werden, und deren Existenz er in einer früheren Abhandlung (gel. im Febr. 1834 u. gedr. in den Schriften d. K. Akad. f. d. J. 1833, S. 497) nachgewiesen habe, auch die Thatsachen, worauf die Substitutionstheorie und die der Typen gegründet ist, vollständig erkläre; im zweiten suchte er zu beweisen, dass bei vielen organischen Verbindungen ausser der chemischen Verwandtschaftskraft noch eine andere die Zersetzung derselben hindernde Ursache vorhanden sei.

Bei den organischen Verbindungen hat man keine beobachtet, welche nicht nach dem Gesetz der bestimmten Proportionen zusammengesetzt ist, und deren Zusammensetzung sich nicht nach der atomistischen Theorie erklären lässt; auch hat man bei diesen keine Thatsache mit Bestimmtheit ermittelt, welche auf eine Ausnahme von den Regeln führt, welche für die unorganischen Verbindungen insbesondere von Berzelius aufgestellt worden sind, so dass also auch bei diesen die Verbindungen aus elektronegativen und elektropositiven Substanzen bestehen, und dass, wenn eine Substanz in den unorganischen elektronegativ oder elektropositiv ist, sie es auch in den organischen ist. Da aber die organischen Verbindungen viel zusammengesetzter sind, als die unorganischen, und die Elemente, woraus sie bestehen, untereinander

andere und sehr verschiedenartige Verbindungen eingehen können, so ist es natürlich, dass man dabei sowohl Verbindungen anderer Art wie die unorganischen als Verbindungen gewisser Art vorherrschend findet, die bei den unorganischen selten beobachtet werden, und unberücksichtigt geblieben sind, und manchmal auch unrichtig erklärt werden. Die meisten organischen Verbindungen enthalten Wasserstoff; es ist vorauszusehen, dass, wenn Sauerstoffverbindungen sich mit diesen vereinigen, bei der grossen Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff sehr häufig besondere Erscheinungen eintreten müssen; verbindet sich nämlich Chlorwasserstoffsäure oder eine andere Wasserstoffsäure mit einem Metalloxyd, so findet sogleich eine Ausscheidung von Wasser statt, und ein Chlormetall bildet sich, welches man mit denselben Eigenschaften und derselben Zusammensetzung durch die direkte Verbindung von Chlor mit dem Metall erhalten kann; man kann sogar kaum mit Bestimmtheit irgend eine Verbindung einer Wasserstoffsäure, das Wasser natürlich ausgenommen, mit einem Metalloxyd nachweisen; dieses beweist, wie leicht die Ausscheidung von Wasser erfolgt, doch kann man daraus keine weitere Aufklärung über organische Verbindungen erhalten. Wichtiger sind jedoch schon in dieser Hinsicht die Verbindungen, welche durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Metalloxyde und Chlormetalle entstehen; die Stickstoffverbindungen, welche man dadurch erhält, bestehen aus 2 Atomen Stickstoff und 3 Atomen Metall, und unstreitig ist die Zusammensetzung des Ammoniaks, dessen Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff des Metalloxyds verbindet, die Ursache dieses komplizirten Verhältnisses; ähnliche Fälle kommen häufig und auf sehr verschiedene Weise bei den organischen Verbindungen vor, und die Gesetze dafür können deswegen bei diesen erst vollständig studirt werden. — Bei den unorganischen Verbindungen bildet die Phosphorsäure, je nachdem man ein Atom derselben mit einem, zwei oder drei Atomen Basis bei einer erhöhten Temperatur verbindet, drei verschiedene Säuren, welche gleich zusammengesetzt, aber in ihrem chemischen Verhalten sehr verschieden sind. Die wenigen Elemente, woraus diese Säure besteht, können sich, obgleich ihre Verwandtschaft zueinander sehr gross ist, auf drei verschiedene Weisen miteinander verbinden, und bei den Salzen, welche man mit diesen Säuren darstellt, indem man sie von einer Basis an die andere überträgt, bleiben die Säuren unverändert; nur in wenig Fällen findet bei der gewöhnlichen Temperatur eine Umänderung der einen Säure in die andere statt; die Metaphosphorsäure ändert sich, in Wasser aufgelöst, nur sehr langsam in Paraphosphorsäure und Phosphorsäure um; ebenso muss man eine Auflösung von metaphosphorsaurem Natron sehr lange stehen lassen, bis es sich in das saure phosphorsaure Natron umgeändert

hat; zerlegt man paraphosphorsaures Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff und sättigt die Säure mit kohlensaurem Natron, so erhält man phosphorsaures Natron. Erhitzt man die violette Auflösung der Doppelsalze des schwefelsauren Chromoxyds bis über 80°, so wird sie schön und intensiv grün; beim Erkalten bleibt diese grüne Farbe, und aus der Auflösung kann man das Doppelsalz nicht mehr krystallisirt erhalten, es sondert sich nur schwefelsaures Kali daraus aus, das Chromoxyd ist in eine andere Modifikation übergegangen, in welcher es keine Doppelsalze bildet, eine Entdeckung, die man Fischer verdankt. Das Chromoxyd der oxalsauren Doppelsalze geht, wenn man die Auflösung derselben bis zum Kochen erhitzt, gleichfalls in die grüne Modifikation über, beim Erkalten der Flüssigkeit jedoch wieder in die violette, so dass man aus der Auflösung das Doppelsalz unverändert wieder krystallisirt erhalten kann. Bei den organischen Verbindungen muss eine solche Umsetzung durch Basen und durch eine erhöhte Temperatur bei ihren komplizirten Zusammensetzungen und der Verwandtschaft der Elemente, woraus sie bestehen, zueinander, und die sich mannigfaltig vereinigen können, sehr häufig vorkommen. Theils werden die neuen Verbindungen, wenn die Basen und die Temperatur nicht mehr einwirken, sich erhalten, theils werden die Elemente wieder in ihren vorigen Zustand zurückkehren.

So wie 1 Atom Schwefelsäure sich mit 1 Atom einer Basis zu einem Salz verbindet, und beide Atome sich aneinander legen, so verbindet sich 1 Atom Schwefelsäure, S 3O, mit 1 Atom Benzin, 12C 12H; untersucht man aber die erhaltene Verbindung, so besteht sie aus S 2O 10H 12C; ebenso verbindet sich 1 Atom Salpetersäure, 2N 5O, mit 1 Atom Benzin, 12C 12H, zu 2N 4O 10H 12C. Diese Zusammensetzung lässt nur eine Erklärung zu, welche auch zugleich der Ausdruck des Vorgangs selbst ist, nämlich, dass 1 Atom Schwefelsäure oder 1 Atom Salpetersäure sich an 1 Atom Benzin legen, und dass da, wo 1 Atom Sauerstoff der Säure und 2 Atome Wasserstoff des Benzins sich berühren, sie sich miteinander verbinden und als Wasser ausscheiden, indem die übrigen Atome ihre frühere Lage gegeneinander behalten, wodurch die anderen Atome Sauerstoff der Schwefelsäure oder die der Salpetersäure verhindert werden, sich gleichfalls mit dem Wasserstoff des Benzins zu verbinden. Die Salpetersäure verbindet sich in zwei verschiedenen Verhältnissen mit dem Naphthalin; die erste Verbindung, 2N 4O 14H 20C, entsteht, wenn ein Atom Salpetersäure, 2N 5O, sich neben 1 Atom Naphthalin, 20C 16H, legt und 1 Atom Wasser sich ausscheidet; sie bildet sich also auf dieselbe Weise wie das Nitrobenzid, 2N 4O 10H 12C. Die zweite, 4N 8O 12H 20C, entsteht durch die Verbindung von 2 Atomen Salpetersäure mit 1 Atom Naphthalin,

indem 2 Atome Wasser sich ausscheiden, das zweite Atom Salpetersäure sich also an eine andere Seite des Naphthalinatoms anlegt. Das Nitrobenzid kann man nicht als eine Verbindung von einem Kohlenwasserstoff, 10H 12C, und einer Säure, die aus 2N 4O besteht, ansehen; denn weder ein solcher Kohlenwasserstoff noch eine solche Säure existirt für sich, und eine solche Gruppe nur in diesen und ähnlichen Verbindungen; auch kann man darin eine Basis, welche aus 10H 12C 1O besteht, nicht annehmen; denn diese muss man alsdann auch im Sulfobenzid annehmen, worin dann eine Säure enthalten ist, welche aus 1 Atom Schwefel und 1 Atom Sauerstoff besteht, und deren Sauerstoff sich zu dem der Basis wie 1 : 1 verhält; eine solche Säure existirt nicht.

Bei der Bildung des Oxamid, 2C 2O 4H 2N, verbindet sich 1 Atom Oxalsäure, 2C 3O, mit 1 Atom Ammoniak, 6H 2N, 1 Atom Wasser hat sich also bei der Verbindung ausgeschieden; das Oxamid kann man aus Oxalsäure und Ammoniak darstellen und durch Kali in Oxalsäure und Ammoniak zerlegen. Da der Harnstoff, 1C 1O 4H 2N, durch Gährung, durch Schwefelsäure und durch Kali in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wird, so ist er sehr wahrscheinlich dem Oxamid analog zusammengesetzt und besteht demnach aus 1 Atom Kohlensäure und 1 Atom Ammoniak weniger 1 Atom Wasser. In dem Oxamid ist die Atomengruppe 2C 2O, im Harnstoff die Atomengruppe 1C 1O nicht als eine besondere Säure anzusehen, denn eine solche Säure kennt man weder isolirt noch mit Oxyden verbunden; noch weniger kann man darin ein Oxyd, wie man es bei den Amidverbindungen versucht hat, annehmen, welches aus 2N 4H 1O besteht, denn im Harnstoff wäre damit als elektronegativer Körper ein Atom Kohlenstoff verbunden. Ebenso wenig darf man annehmen, dass die Amide aus einem elektronegativen Körper, 4H 2N, der sich wie Chlor verhält, und einem elektropositiven bestehen, welcher sich wie ein Metall verhält, und der im Oxamid und Harnstoff Kohlenoxyd sein würde; durch keinen Versuch lässt sich die Anwesenheit von Kohlenoxyd nachweisen, noch weniger ist 2N 4H dem Chlor ähnlich, denn dann müsste das Ammoniak eine Wasserstoffsäure sein; beim Sulfamid, beim Succinamid und anderen Amiden lässt sich diese Ansicht noch weniger durchführen; für jedes Amid müsste man ein eigenes Radikal annehmen, welches, obgleich es sich gegen 4H 2N positiv verhält, wenn es sich mit Sauerstoff verbindet, zu den stärksten Säuren gehört.

Mit den Kohlenwasserstoffarten, die sich mit Säuren verbinden, also elektropositiv sich verhalten, verbinden sich gleichfalls Chlor und Brom; seltener und weniger studirt sind die Verbindungen derselben mit Jod und Schwefel. 1 Atom Benzin, 12C 12H, verbindet sich mit 12 Atomen Chlor zu Chlorbenzin, durch Erhitzen oder durch Einwirkung

von einer Basis, tritt die Hälfte des Chlors und des Wasserstoffs miteinander verbunden aus, und das Chlorbenzid wird gebildet, welches statt 6 Atome Wasserstoff, welche ausgeschieden sind, 6 Atome Chlor enthält. Mit 1 Atom Naphthalin verbinden sich 4 Atome Chlor zu Naphthalinchlorür, und beim Ueberschuss von Chlor 8 Atome Chlor zu Naphthalinchlorid; aus der ersten Verbindung scheiden sich, wenn sie mit Kali destillirt wird, 2 Atome Chlor und 2 Atome Wasserstoff, aus der zweiten 4 Atome Chlor und 4 Atome Wasserstoff als Chlorwasserstoff aus. Hier findet offenbar dasselbe statt, wie bei der Verbindung der Salpetersäure mit dem Naphthalin; bei der ersten Verbindung legen sich an eine Stelle eines Atoms Naphthalin 2 Doppelatome Chlor, und bei der Destillation mit Kali verbindet sich das Doppelatom Chlor, welches neben einem Doppelatom Wasserstoff liegt, mit diesem, scheidet sich als Chlorwasserstoff aus, und in die Stelle des Wasserstoffs legt sich das andere Doppelatom Chlor; in der zweiten legen sich die beiden hinzukommenden Doppelatome Chlor an eine andere Stelle des Naphthalinatoms und bei der Destillation mit Kali findet dasselbe statt, was bei der ersten Verbindung vorging.

Aus der Zusammensetzung der Essigsäure, Ameisensäure, Baldriansäure, der Aethalsäure, verschiedener fettiger Säuren und aus der des Alkohols, des Holzalkohols, des Fuselalkohols und des Aethals, durch deren Oxydation die vier ersten Säuren entstehen, ist es sehr wahrscheinlich, dass sie durch die Verbindung von 1 Atom eines Kohlenwasserstoffs mit 4 Atomen Sauerstoff gebildet werden. Die Essigsäure würde sich also bilden, indem 1 Atom Aetherin, 4C 8H, sich mit 4 Atomen Sauerstoff verbindet. Werden die Säuren an Basen gebunden, so enthalten sie stets 1 Atom Wasser weniger, das sich also wie bei der Verbindung der Schwefelsäure mit dem Benzin zu Sulfobenzid ausgeschieden hat, welches in den Salzen um so eher stattfinden kann, da die Wirkung der Basis auf die Säure noch hinzukommt, welche, wie die phosphorsauren Salze es zeigen, sehr gross sein kann. Werden diese Säuren von der Basis getrennt, so nehmen sie 1 Atom Wasser wieder auf; dieses Atom kann sich entweder in die Verbindung wieder einschieben, so dass in der Säure wieder 1 Atom des Kohlenwasserstoffs neben 4 Atomen Sauerstoff liegt, oder sich auch als Basis verhalten, so dass es sich an die Atomengruppe, welche durch das Austreten eines Atoms Wasser gebildet worden ist, wie die anderen Basen anlegen würde, auf dieselbe Weise, wie Chlorwasserstoffsäure mit einem Metalloxyd, Wasser und ein Chlormetall bildet, welches sich mit mehreren Atomen Wasser verbindet. Diese einfache Ansicht der Zusammensetzung lässt sich auf viele andere Säuren anwenden, die krystallisirte Margarinsäure z. B. hat sich sehr wahrscheinlich durch die Verbindung eines Atoms

Kohlenwasserstoff, 32C 64H, mit 4 Atomen Sauerstoff gebildet, ist der Essigsäure also ganz analog zusammengesetzt, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass, je nachdem die 4 Atome Sauerstoff sich an der einen oder anderen Stelle des Atoms Kohlenwasserstoff anlegen, verschiedene isomerische Säuren, wie die Aethalsäure, Margarinsäure und andere mehr, gebildet werden. Die Umänderung der Aepfelsäure in Fumar- und Equisetsäure, der Citronensäure in Akonitsäure, der Weinsteinsäure in eine andere Säure, wenn ihre Verbindung mit Antimonoxyd und Kali, bis kein Wasser mehr entweicht, erhitzt wird, zeigt, dass durch erhöhte Temperatur und durch Einwirkung von Basen noch mehrere Atome Wasser ausgeschieden werden können.

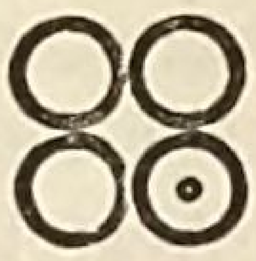
Verbindet sich eine wasserstoffhaltige Säure mit einer unorganischen, so scheidet sich gleichfalls 1 Atom Wasser aus; 1 Atom Zimmtsäure oder 1 Atom Benzoësäure verbindet sich mit 1 Atom Salpetersäure, und an dem Berührungspunkt verbindet sich 1 Doppelatom Wasserstoff der organischen Säuren mit 1 Atom Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser.

Da die Salpetersäure und das Chlor mit dem Benzin und Naphthalin sich auf ähnliche Weise zersetzen, so lässt es sich voraussetzen, dass Chlor gegen organische Säure sich ähnlich wie die Salpetersäure zur Benzoësäure verhalte; das klarste Beispiel ist die Chloressigsäure, welche gebildet wird, indem 1 Atom Essigsäure sich mit 12 Atomen Chlor verbindet, und aus der Verbindung 6 Atome Wasserstoff und 6 Atome Chlor als Chlorwasserstoffsäure austreten; es ist sehr wahrscheinlich, dass die Lage der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome in der Chloressigsäure dieselbe ist, wie in der Essigsäure; auf dieselbe Weise wie in der Benzoësalpetersäure haben die nach dem Austreten der beiden Atome Wasserstoff in der Benzoësäure übrig bleibenden Atome dieselbe Lage wie in der Benzoësäure; es ist nicht unwahrscheinlich, dass die 4 Atome Sauerstoff sich an die eine Seite des Kohlenwasserstoffatoms der Essigsäure legen und die 12 Chloratome an die andere.

Bei vielen zusammengesetzten Aetherarten verbindet sich nur der darin enthaltene elektropositive Körper mit dem Chlor, und zwar 1 Atom desselben mit 8 Atomen Chlor, und aus der Verbindung scheiden sich 4 Atome Chlor und 4 Atome Wasserstoff als Chlorwasserstoff aus, so dass der mit Säure verbundene Körper aus $4C\begin{smallmatrix}6H\\4Cl\end{smallmatrix}1O$ besteht; dieser verhält sich, was die Lage seiner Bestandtheile betrifft, zur Säure auf ähnliche Weise, wie die Benzoësalpetersäure oder Chloressigsäure in ihren Salzen zur Basis. Die zahlreichsten Verbindungen bildet der Chlorwasserstoffäther, der Chlorwasserstoffholzäther und der Aether, indem Chlor darauf einwirkt; ohne Zersetzung hat man diese Substanzen mit Chlor noch nicht verbinden können, wie das Benzin und Naphthalin, sondern stets wirken 2 Doppelatome Chlor ein, wovon

1 Doppelatom sich, mit 1 Doppelatom Wasserstoff verbunden, ausscheidet, in dessen Stelle das andere Doppelatom tritt; in diesen Substanzen ist der Wasserstoff theils loser gebunden als im Benzin, theils findet bei der Einwirkung des Chlors eine starke Wärmeentwickelung statt, theils findet die Einwirkung nur bei einer erhöhten Temperatur und unter Umständen statt, wodurch die Ausscheidung von Chlorwasserstoff bewirkt wird. Alle diese Verbindungen bilden sich jedoch durch die Verwandtschaft des Chlors zu der Substanz, mit welcher es sich verbindet, und gegen welche es sich elektronegativ verhält; dass aber für jedes ausgeschiedene Atom Wasserstoff 1 Atom Chlor in die Verbindung eintritt, rührt unstreitig von der Gruppirung der Atome her. Nimmt das Chloratom denselben Raum ein wie das Wasserstoffatom, so müssen die Verbindungen, sie mögen Wasserstoff oder Chlor enthalten, gleiche Krystallform haben; sehr wenige derselben kann man krystallisirt erhalten; und nur von zweien, vom Aetheroxamid und Chloratheroxamid, ist die Form bis jetzt bestimmt; die Winkel der Endflächen stimmen bei diesen beiden Verbindungen überein, die der Seitenflächen jedoch nicht; lassen sich aber aufeinander zurückführen. Da bei isomorphen Körpern eine vollständige Uebereinstimmung stattfinden muss, so ist es noch nicht ausgemacht, ob sie wirklich isomorph sind; sollte die Form verschieden sein, so führt die Uebereinstimmung der Winkel der Endflächen darauf, an welcher Stelle des Krystalls das Chlor liegt, so dass die Untersuchung der Krystallform von Verbindungen dieser Klasse für solche Bestimmungen von grosser Wichtigkeit werden kann.

Dumas hat durch die Annahme von chemischen Typen und die Aufstellung der Substitutionstheorie das Interesse der Chemiker besonders auf das Verhalten des Chlors zu den wasserstoffhaltigen Verbindungen geleitet und dadurch die Entdeckung einer grossen Anzahl neuer Verbindungen veranlasst, die durch ihre Zusammensetzung und die Art, wie sie sich bilden, zu allgemeinen und wichtigen Resultaten geführt haben, wie die Untersuchungen von Dumas selbst, von Regnault, Laurent, Malaguti, Persoz und Anderen dieses hinreichend gezeigt haben. Unter einer chemischen Type versteht Dumas eine Anzahl miteinander verbundener Elemente, wovon jedes einzelne Element durch ein anderes Element, von welcher Natur es sein mag, ersetzt werden kann, und zwar nacheinander das eine nach dem anderen, bis von den ursprünglichen keins mehr vorhanden ist; die relative Stellung der Elemente gegeneinander bleibt jedoch dieselbe, und diese ist das Wesen der Type; so wird im Aether, im Chlorwasserstoffäther und im Clorwasserstoffholzäther ein Doppelatom Wasserstoff nach dem anderen durch 1 Doppelatom Chlor bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors ersetzt. Wird, nach Dumas,

1 Atom aus einer Verbindung weggenommen, ohne ersetzt zu werden, so werden die übrig bleibenden Atome in ihrer früheren Lage nicht bleiben können, und es wird eine neue Type entstehen; eine Type bestehe z. B. aus vier Atomen,  wovon das eine, ⊙, Kohlenstoff, die anderen drei Wasserstoff, sind, der Wasserstoff kann durch ein Atom Chlor, Brom, Jod u. s. w. ersetzt werden, die relative Lage der Theile wird dieselbe bleiben; wird 1 Atom Wasserstoff, ohne ersetzt zu werden, weggenommen, so entsteht eine Lücke, die die Atome, vermöge ihrer Anziehungskraft zueinander, ausfüllen werden, eine neue Type,  wird sich bilden, und in dieser werden auf dieselbe Weise, wie bei der ersten, die Wasserstoffatome durch Atome von Chlor, Brom u. s. w. ersetzt werden. Dass Chlor und Wasserstoff sich Atom für Atom ersetzen, ist eine Thatsache, und dass die relative Lage der Atome einer Verbindung auf die Zersetzungen, welche sie erleidet, und auf die Art der Verbindungen, welche dadurch gebildet werden, einen wesentlichen Einfluss habe, ist sehr wahrscheinlich, und bei den unorganischen Verbindungen, die wir nicht durch direkte Vereinigung der Elemente erhalten, sondern durch Umsetzungen und Zersetzungen, und Verbindungen schon miteinander vereinigter Elemente, muss dieser Einfluss weit bemerkbarer werden, als bei den organischen, obgleich auch bei diesen die Phosphorsäure in ihren drei Modifikationen einen klaren Beweis davon giebt. Würden alle Atome einer Verbindung durch andere, von welcher chemischen Natur sie sein mögen, ersetzt werden, so würde dieses ganz dem, was bei den unorganischen Verbindungen für die chemische Verwandtschaft als erstes Grundgesetz angesehen wird, widersprechen; doch ist dieses auch noch durch keine einzige Thatsache bewiesen, die Kohle hat man noch nicht durch Chlor und Körper ähnlicher Art ersetzen können; auch würde man dann am Ende für jede Type eine Verbindung erhalten können, die nur aus gleichartigen Atomen bestände, Typen z. B. aus Chloratomen, die durch ihre Stellung zusammengehalten würden. In die Stelle von Chlor tritt bei den organischen, wie bei den unorganischen, Brom, Jod, Cyan u. s. w.; auch ist ein Salz oder Doppelsalz gewissermaassen als eine Type zu betrachten; das Kupfer im schwefelsauren Kupferoxyd kann man durch Zink, Eisen u. s. w. ersetzen, den Schwefel durch Selen, Chrom und Mangan, im arseniksauen Natron, $\dot{N}a^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$, kann man vermittelst Schwefelwasserstoff die Sauerstoffatome durch ebenso viel Schwefelatome ersetzen, wodurch man das bekannte Schwefelsalz, $3NaS + AsS^5$, erhält. Auf welche Weise aber Chlor den Wasserstoff ersetzt, geht aus den vorher zusammengestellten Reihen von Verbindungen hervor. Benzin ist ein elektropositiver Körper und verbindet sich mit Säuren und mit Chlor und Brom; ebenso verhält sich das Naphthalin; treten bei Veränderung des Naphthalinchlorür in Naphthalidchlorür

1 Doppelatom Wasserstoff und 1 Doppelatom Chlor aus, und in die Stelle des ersteren 1 Doppelatom Chlor, so kann, wenn Chlor- und Wasserstoffatome gleich gross sind, das Naphthalidchlorür dieselbe Form wie Naphthalin haben; aber dessenungeachtet ist darin Chlor elektronegativ, und mit den übrigen Atomen, die eine elektropositive Gruppe bilden verbunden; bei Nitronaphthalid liegen an der Stelle des ausgetretenen Doppelatoms Wasserstoff, 2N 4O, die unstreitig einen grösseren Raum einnehmen, als jenes, aber doch durch ihre Lage die anderen Atome in ihrer früheren Stellung gegeneinander erhalten können.

Schwefelsäure und Salpetersäure können zu anderen Säuren, wie zur Benzoësäure und zur Zimmtsäure, nur sehr geringe Verwandtschaft haben, wie dieses im Allgemeinen zwischen elektronegativen Körpern der Fall sein muss. Ferner kann man die Wärme, welche bei einer chemischen Verbindung, insofern sie durch diese bloss hervorgebracht ist, als das Maass der chemischen Verwandtschaft annehmen; Salpetersäure verbindet sich mit Zimmtsäure unter einer geringen Wärmeentwickelung, so dass, wenn man auf einen Theil Zimmtsäure acht Theile Salpetersäure nimmt, die Temperatur der Masse, obgleich die Zimmtsalpetersäure sich als fester Körper ausscheidet, wodurch viel Wärme frei wird, nur um 40° steigt; und wenn wasserfreie Schwefelsäure mit Benzoësäure sich verbindet, so ist die Wärme, welche frei wird, viel geringer, als wenn dieselbe Menge Schwefelsäure sich mit Wasser zum ersten Hydrat vereinigt. Obgleich also in der Benzoëschwefelsäure die beiden Säuren sehr schwache Verwandtschaft zueinander haben, kann man sie doch mit einer Kaliauflösung oder jeder anderen starken Basis im Ueberschuss kochen, ohne dass eine Zersetzung stattfindet; ebenso verhält sich die Zimmt- und Benzoësalpetersäure. Auch wenn man Benzin zu wasserfreier Schwefelsäure hinzusetzt, ist die Wärmeentwickelung, welche bei der Verbindung desselben zu Benzinschwefelsäure stattfindet, bei Weitem nicht so hoch, als wenn sich das erste Hydrat der Schwefelsäure gebildet hätte; aber auch die Benzinschwefelsäure, in welcher nur die eine Hälfte der Schwefelsäure so frei ist, dass sie eine Basis sättigt, die andere aber mit dem Benzin zu einem indifferenten Körper verbunden ist, wird nicht durch die stärksten Basen, wenn man die Auflösung ihrer Salze damit kocht, zerlegt. Da diese Säuren oder ihre Salze im aufgelösten Zustand mit starken Basen in Berührung kommen, so sind alle Bedingungen erfüllt, unter welchen bei unorganischen Verbindungen, bei den Salzen z. B., sogleich eine Zersetzung, wenn zu einer Verbindung eine Substanz hinzugesetzt wird, welche ein grössere Verwandtschaft zu einem der Bestandtheile desselben hat, erfolgen müsste. Der Grund, warum sie nicht stattfindet, ist höchst wahrscheinlich das Austreten des einen Atoms Wasser an der Berührungsstelle, wodurch die beiden

Atomengruppen sich näher aneinander haben legen können; dieses Atom müsste wieder zwischen die beiden Gruppen treten; das Hineintreten des Atoms kann aber durch das Zusammenliegen der übrigen Atome der beiden Verbindungen verhindert werden; erhitzt man daher die Benzoëschwefelsäure mit Kali so stark, bis sie sich zersetzt, so wird man kein benzoësaures und schwefelsaures Kali erhalten, sondern Zersetzungsprodukte, unter anderen schweflichtsaures Kali. Auch bei den unorganischen Verbindungen kann man ähnliche Erscheinungen nachweisen. Das chlorsaure Kali kann man schmelzen, ohne dass es sich zersetzt, mengt man es aber mit Kupferoxyd oder einem anderen Körper dieser Art (Doebereiner beobachtete diese Erscheinung zuerst bei einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Mangansuperoxyd) und erhitzt es bis zu einem bestimmten Punkt, so beginnt eine heftige Zersetzung, wobei das Gemenge ins Glühen geräth, obgleich Sauerstoff gasförmig entweicht, wodurch also viel Wärme gebunden wird und auch das Kupferoxyd noch so viel Wärme erhält, dass es bis zum Glühen erhitzt wird; das Rothglühen dauert fort, bis das chlorsaure Kali sich vollständig in Sauerstoff und Chlorkalium zerlegt hat; das Kupferoxyd erleidet dabei keine Veränderung, und überchlorsaures Kali bildet sich nicht dabei. Im chlorsauren Kali sind die Elementaratome, da sie das zusammengesetzte Atom selbst bilden, in noch innigerer Berührung als die eines benzoëschwefelsauren Salzes und die des Kali, wenn beide Substanzen in Wasser aufgelöst sind, und es ist hier noch auffallender, dass die überwiegende Verwandtschaft des Chlors zum Kalium nur unter gewissen Umständen wirksam werden kann; dass sie aber grösser als die Summe der anderen Verwandtschaften, des Sauerstoffs nämlich zum Chlor, des Sauerstoffs zum Kalium, und der Chlorsäure zum Kali ist, ist nothwendig, weil die Verbindung des Chlors mit Kalium, wenn sie einmal begonnen hat, ohne weitere Unterstützung von äusserer Wärme vor sich geht, so dass der chemische Prozess nicht durch die hinzu geführte Wärme bewirkt wird, welche die Kraft, womit Sauerstoff luftförmigen Zustand annimmt, so vermehrt, dass die chemische Verwandtschaftskraft, wodurch er gebunden ist, dadurch aufgehoben wird. Dass die Zerlegung des chlorsauren Kalis nur unter gewissen Umständen erfolgt, scheint von der Anordnung der Atome herzurühren. Die Atome Sauerstoff können das Chlor und das Kalium so voneinander trennen, dass die Verbindung desselben erst stattfinden kann, wenn durch eine Kontaktsubstanz die Lage derselben verändert wird; die verglimmenden, die abbrennenden und detonirenden Verbindungen, z. B. der Gadolinit, die knallsauren, pikrinsalpetersauren Salze verhalten sich den zimmt- und benzoësalpetersauren Salzen ähnlich; obgleich in diesen Verbindungen die Elemente in einem und demselben Atom enthalten sind und daher

einander sehr nahe liegen müssen, so vereinigen sie sich bei der gewöhnlichen Temperatur dennoch nicht zu denjenigen Verbindungen, welche sie bilden müssten, wenn bloss die chemische Verwandtschaft wirksam wäre; das Hinderniss, warum dies nicht, aber bei einer erhöhten Temperatur mit solcher Heftigkeit geschieht, liegt am wahrscheinlichsten in der Stellung der Atome gegeneinander.

Die sauren und neutralen Aetherarten bieten dieselben Erscheinungen dar, wie die Benzoëschwefelsäure, Zimmtsalpetersäure und die Verbindungen dieser Art. Bei der Bildung der Aetherschwefelsäure findet nur eine sehr geringe Wärmeentwickelung statt. Setzt man zu 2 Theilen Alkohol 1 Theil Schwefelsäure und 1 Theil Wasser, so beträgt die Temperatur der Mischung 70°; setzt man zu 1 Theil Schwefelsäure 1 Theil Wasser und dann 2 Theile Alkohol, so beträgt die Temperatur der Mischung 68°; bei dem ersten Versuch hat sich ungefähr die Hälfte der Schwefelsäure mit dem Alkohol zu Aetherschwefelsäure verbunden, in dem zweiten ist keine gebildet worden; bei der Bildung der Aetherschwefelsäure ist also nur unbedeutend mehr Wärme frei geworden, als bei der Verbindung des Hydrats der Schwefelsäure, $\dot{H}\ddot{S}$, mit dem Wasser. Die Wärme also, welche frei wird, wenn das erste Hydrat der Schwefelsäure in Aetherschwefelsäure sich umändert, und diese mit Wasser sich verbindet, beträgt nur unbedeutend mehr, als wenn die Schwefelsäure mit einer so schwachen Basis, als Wasser ist, eine zweite Verbindung eingeht. Die Aetherschwefelsäure, mit vielem Wasser verdünnt, zerlegt sich allmählich in Schwefelsäure und Alkohol, und sehr rasch, wenn man die Flüssigkeit kocht. Mehrere ätherschwefelsaure Salze, z. B. ätherschwefelsaurer Baryt, Strontian und Kalk zerlegen sich, wenn sie bloss bis zur Trockne abgedampft werden, so dass freie Schwefelsäure und ein schwefelsaures Salz zurückbleiben. Mehrere Aetherarten, z. B. Oxaläther, zerlegt sich allmählich mit Wasser. Aus diesem Verhalten muss man schliessen, dass in den Aetherarten die Säure nur durch sehr schwache Verwandtschaft gebunden ist. Das ätherschwefelsaure Kali, die Verbindung also von schwefelsaurem Aether mit schwefelsaurem Kali, kann man jedoch mit einem Ueberschuss von Kali, also mit der stärksten Basis versetzen, ja damit kochen, ohne dass der Aether im Mindesten zersetzt wird. Die meisten Aetherarten kann man in einer alkoholischen Ammoniakflüssigkeit auflösen und damit kochen, ohne dass sie zersetzt werden; durch Wasser werden sie wieder unverändert daraus abgeschieden, wie der Benzoëäther, der Benzoësalpeteräther u. s. w. Bei diesen Versuchen sind, da die Substanzen in flüssigem Zustande aufeinander einwirken, die Bedingungen erfüllt, unter denen bei gewöhnlichen Salzen sogleich eine Zersetzung erfolgen würde. Hier muss, wie bei der Benzoëschwefelsäure, ein Hinderniss in der Lage der Theile

stattfinden, weswegen die Zerlegung nicht stattfindet, und um sich irgend eine Vorstellung davon zu machen, kann man z. B. annehmen, dass in der Alkoholgruppe in der Stelle, wo vorher 1 Atom Wasser oder 2 Atome Wasser- und 1 Atom Sauerstoff lagen, die Säuren hineingetreten, und zum Theil von den anderen Atomen des Alkohols umgeben sind. Bei den einfachen Zusammensetzungen der gewöhnlichen Salze liegen hingegen Säure und Basis nebeneinander.

So wie die Aetherarten nur unter gewissen Bedingungen sich zersetzen, so bilden sie sich auch nur unter gewissen Bedingungen. Bringt man eine Basis im aufgelösten Zustand mit einer Säure zusammen, so findet die Verbindung sogleich statt, und wenn von der einen oder der anderen hinreichend vorhanden ist, so verbinden sie sich vollständig miteinander. Bei der Bildung der Aetherarten bleibt bei einem Ueberschuss von Alkohol entweder ein Theil der Säure des Aethers oder eine andere frei in der Flüssigkeit zurück; wieviel Alkohol man auch zur Schwefelsäure hinzusetzt, nie wird sie vollständig in Aetherschwefelsäure umgeändert. Selten bilden sich die Aetherarten bei der gewöhnlichen Temperatur, wie die Aetherschwefelsäure, gewöhnlich ist eine höhere Temperatur und eine längere Einwirkung der Säure auf den Alkohol erforderlich, wie beim Oxaläther. Andere, wie der Essigäther, bilden sich nur langsam und in geringer Menge, in welchem Verhältniss und unter welchen Umständen man auch den Alkohol auf die Säure einwirken lassen mag; dagegen rasch und in grosser Menge, wenn eine andere Säure gegenwärtig ist; andere bilden sich, wie lange und unter welchen Umständen man auch die Säure auf den Alkohol wirken lassen mag, gar nicht, wie Benzoëäther, Benzoësalpeteräther, die Aetherarten der fettigen Säuren; dagegen rasch, wenn eine andere Säure gegenwärtig ist. Zu 100 Theilen einer solchen Säure braucht man nur 10 Theile Schwefelsäure zuzusetzen; nimmt man weniger, so geht die Aetherbildung langsamer von statten. Destillirt man Essigsäure und Aetherschwefelsäure, so geht Essigäther ungefähr beim Kochpunkt desselben über, und Schwefelsäure bleibt zurück. Es kann bei der Essigätherbildung aus Schwefelsäure, Alkohol und Essigsäure, die Schwefelsäure zuerst mit dem Alkohol Aetherschwefelsäure bilden, und diese kann, indem sie das Aethyloxyd an die Essigsäure abgiebt, sich wiederum in Schwefelsäure umwandeln und auf eine neue Menge Alkohol einwirken, und so das Aethyloxyd an die Essigsäure übertragen; doch scheint die Aetherschwefelsäurebildung nicht nothwendig bei diesem Prozess vorhergehen zu müssen; mengt man nämlich einen Theil Schwefelsäure mit 10 Theilen Essigsäure, und setzt dann 10 Theile Alkohol hinzu, so ist in der Flüssigkeit keine Aetherschwefelsäure enthalten, ja selbst wenn man einen Theil Essigäther überdestillirt hat, kann man in

der zurückgebliebenen Flüssigkeit noch keine Aetherschwefelsäure entdecken.

In diesem Falle könnte man allerdings noch annehmen, dass in dem Augenblick, wenn sich Aetherschwefelsäure bilde, sie auch schon wieder zersetzt werde. Bei der Anwendung von anderen Säuren kann man solchen Einwurf jedoch nicht machen; durch Salzsäure, und leichter als die Salzätherbildung erfolgt, wird Essigäther gebildet; ausserdem wird der Salzäther, wenn man ihn mit Essigsäure, worin er sich leicht auflöst, destillirt, nicht zerlegt, ja im Gegentheil bildet sich, nach Duflos, durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Essigäther Salzäther, wenn auch nur in geringer Menge. Eine Chlorzinkauflösung, welche bei 140° kocht, und die mit Alkohol versetzt, damit gar keinen oder nur sehr wenig Aether giebt, bewirkt, wie die Schwefelsäure, die Essigätherbildung. Oxalsäure, Alkohol und Essigsäure geben Essigäther; Oxaläther mit Essigsäure, worin er sich leicht auflöst, zu wiederholten Malen destillirt, giebt dagegen keinen Essigäther. Ganz ähnliche Resultate erhält man mit mehreren anderen Säuren. Destillirt man zu wiederholten Malen Salzäther über Benzoësäure, so bildet sich keine Spur von Benzoëäther. Es ist demnach bloss die Gegenwart einer dieser Säuren zur Bildung der zusammengesetzten Aetherarten nothwendig, durch die Berührung mit ihnen wird der Alkohol in einen solchen Zustand versetzt, dass er mit der Essigsäure, Benzoësäure u. s. w. die Aetherarten bilden kann.

Lässt man eine wasserhaltige Basis, z. B. Kali auf eine Aetherart einwirken, so verbindet sich die Säure mit der Basis und indem 1 Atom Wasser aufgenommen wird, bildet sich Alkohol; erhitzt man eine wasserfreie Basis, z. B. Kalkerde, mit ätherschwefelsaurem Kali (Schriften der K. Akademie f. d. J. 1833, S. 522), so erhält man Alkohol und schweres Weinöl, aber keinen Aether. Man kann Kalkerde, wasserfreies Kali, geschmolzenes Chlorcalcium auf Alkohol einwirken lassen, der Alkohol zerlegt sich, obgleich die Verwandtschaft dieser Substanz zum Wasser sehr gross ist, nicht in Aether und Wasser. Aus diesen Gründen, und besonders aus dem ersteren, kann man nicht annehmen, dass die Aetherarten Salze sind, in denen der Aether die Basis ist und sich nach Art der gewöhnlichen Basen verhalten. Wäre der Aether die Basis, so müssten sich vorzugsweise bei der Auflösung der Säuren in Aether die Aetherarten bilden, welches nicht der Fall ist; mit den meisten Säuren erhält man gar keine Verbindungen, und selbst, wenn man Aether von Schwefelsäure absorbiren, und nachher die Flüssigkeit langsam Wasser einziehen lässt, so dass jede Temperaturerhöhung vermieden wird, erhält man keine Aetherschwefelsäure; nur wenn man das Gemenge erhitzt, etwa bis 140°, und es bei dieser Temperatur längere

Zeit erhält, bildet sich Aetherschwefelsäure. Hieraus ist es sehr wahrscheinlich, dass der Aether von der Substanz, welche mit der Säure in den zusammengesetzten Aetherarten verbunden enthalten ist, durch die Art der Verbindung der Bestandtheile verschieden ist, dass also die Atomengruppe des Aethyloxyds, 4C10H1O, welche mit den Säuren in den zusammengesetzten Aetherarten oder mit dem Wasser in Alkohol verbunden ist, indem die Säure oder das Wasser ausgeschieden wird, durch eine Umsetzung der Elemente oder durch eine innigere Verbindung derselben sich in Aether umändert. Für eine Umsetzung dieser Art bei chemischen Verbindungen sprechen so viele Thatsachen, dass Dumas sie, wenn ein Bestandtheil aus einer Type herausgenommen wird, ohne durch einen anderen ersetzt zu werden, als ein Gesetz in seiner Lehre von den Typen aufstellt. Hieraus erklärt sich auch, weswegen der Aether, in Wasser gelöst, nicht wieder Wasser aufnimmt und sich in Alkohol umändert. Für den Körper, der in den Aetherarten enthalten ist, ist der Name Aethyloxyd sehr passend, für den Aether kann man den Namen Aether beibehalten.

Die Bildung des Aethers würde demnach darauf beruhen, dass die Säure aus einer zusammengesetzten Aetherart oder das Wasser aus dem Alkohol ausgeschieden wird, ohne dass in ihre Stelle ein anderer Körper tritt; den Alkohol kann man als eine zusammengesetzte Aetherart ansehen, welche statt der Säure Wasser enthält, und in welcher also das Wasser nur durch sehr geringe Verwandtschaft gebunden ist, aber bei dem, wie bei den Aetherarten, durch eine mechanische Ursache die Ausscheidung nur unter einer gewissen Bedingung erfolgt. Diese Bedingung wird bei den Aetherarten und beim Alkohol durch verschiedene Kontaktsubstanzen erfüllt, welche elektronegativer Natur sind. Diese Ausscheidung kann durch Fluorbor, durch verschiedene Chlormetalle, besonders Chlorzink, und verschiedene Säuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure u. a. m. erfolgen.

Wenn Fluorborgas in Alkohol geleitet wird, so bildet sich Aether, indem dem Alkohol 1 Atom Wasser entzogen wird, und durch die Säuren, die vorher keine weitere Verbindungen eingehen, die Umsetzung des Aethyloxyds in Aether erfolgt. Löst man geschmolzenes Chlorzink in Alkohol auf und unterwirft die Auflösung der Destillation, so geht zuerst Alkohol über, bei einer Temperatur von 200° fängt erst die Aetherbildung an, zwischen 210 bis 220° ist sie am reichlichsten; jenseits dieser Temperatur geht wasserhaltiger Aether und dann Wasser mit den beiden von Masson, dem man diese Methode der Aetherdarstellung verdankt, untersuchten Kohlenwasserstoffarten über; es hat sich also offenbar hier eine Verbindung von Chlorzink und Alkohol

gebildet, wie man sie von anderen Chlormetallen kennt, und diese Verbindung zerlegt sich bei 210 bis 220° in Wasser, welches beim Chlorzink bleibt, indem das Chlorzink das Umsetzen des Aethyloxyds in Aether bewirkt.

Die Annahme, dass durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol, bei einer Temperatur, wo die Aetherbildung noch nicht beginnt, Aetherschwefelsäure, und diese bei einer erhöhten Temperatur in Schwefelsäure, die sich mit Wasser verbindet und in Aether zerlegt werde, kann man dadurch widerlegen, dass man Alkoholdämpfe von 100° in Schwefelsäure, welche mit so viel Wasser versetzt ist, dass sie bei 145° kocht, einströmen lässt (s. Mitscherlichs Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl., Darstellung des Aethers). Wenn die Operation eine Zeit lang gedauert hat, so destillirt fortdauernd Wasser, Alkohol und Aether über, ungefähr ein Fünftel des Alkohols geht unzersetzt über, welches, da die Dämpfe rasch in die Flüssigkeit einströmen, nicht damit in Berührung gekommen ist; die übrigen vier Fünftel zerlegen sich in Aether und Wasser; die Flüssigkeit bleibt dabei ungefärbt. Da der Alkohol dampfförmig in die Flüssigkeit geleitet wird, so nehmen, wenn er davon absorbirt wird, die Theile derselben, welche damit in Berührung kommen, seine latente Wärme auf, so dass an dieser Stelle die Temperatur höher als 145° sein muss; überhaupt darf man während der Operation nur so stark heizen, als nöthig ist, um den Apparat, wenn sie nicht stattfindet, bei ungefähr 130° zu erhalten; theils wird nämlich Wärme frei, dadurch dass die latente Wärme der übergehenden Wasser- und Aetherdämpfe geringer als die des einströmenden Alkoholdampfes ist, theils geschieht diese auch ohne Zweifel bei der Zerlegung des Alkohols in Aether und Wasser. In der Flüssigkeit ist stets Aetherschwefelsäure enthalten, da es aber nicht wahrscheinlich ist, dass sie bei derselben Temperatur, bei welcher sie sich bildet, sich auch zerlege, so scheint sie ein Nebenprodukt zu sein, und für die Aetherbildung keine nothwendige Bedingung; übrigens destillirt, wie H. Rose zuerst gezeigt hat, schon Aether über, wenn man die Aethermischung bis 100° erhitzt; der Aether ist in derselben, besonders, wenn man sie bis 140° erhitzt, jedoch ohne dass sie ins Kochen geräth, manchmal in so grosser Menge schon enthalten, dass er bei einem Zusatz von Wasser unter Aufbrausen entweicht, stets aber, nachdem man viel Wasser zugesetzt hat, durch Destilliren gewonnen werden kann. Uebrigens ist sehr wahrscheinlich, dass, wenn die Aetherschwefelsäure sich in Berührung mit Schwefelsäure zersetzt, das darin enthaltene Aethyloxyd sogleich in Aether umgeändert wird. Auf welche Weise aber der Aether dargestellt werden mag, so ist stets ein elektronegativer Körper als Kontaktsubstanz die wesentliche Bedingung für die

Bildung desselben; er kann nur durch Katalysis gebildet werden. Noch mehr wird dieses durch die Zerlegung des Alkohols in Aetheringas und Wassergas bestätigt.

Leitet man in Schwefelsäure, welche man mit so viel Wasser versetzt, dass sie bei 160° kocht, Dämpfe von Alkohol, welcher 20 pCt. Wasser enthält, und hält die saure Flüssigkeit bei der Temperatur von 160 bis 165° im Kochen, so entwickelt sich, nachdem zuerst ein Theil Wasser durch den Alkohol ausgetrieben worden ist, aus allen Theilen der Flüssigkeit das Aetheringas in Blasen. Mit dem Aetheringas geht sehr wenig Aether und fast gar kein saurer Körper über, auch bleibt die Flüssigkeit, selbst wenn man 1 Kubikfuss Aetheringas dargestellt hat, farblos; ein Absatz von Kohle findet durchaus nicht statt, so dass die Substanzen, welche man bei der gewöhnlichen Darstellung des Aetheringases erhält, Nebenprodukte sind, welche bei der Bildung des Aetheringases unwesentlich sind, und die, wenn man Alkohol von 80 pCt. nimmt, bei einer Temperatur von 170° und darüber erst anfangen sich zu bilden.

Hierüber äussert sich Berzelius im vorstehend angegebenen Auszug:

Mitscherlich hat seine Ansichten über verschiedene, in den letzten Jahren in chemischen Schriften verhandelte Phänomene, als die Substitutionslehre, die Bildung und Natur der Aetherarten u. s. w. mitgetheilt. Diese Darstellung enthält zwar eigentlich keine neuen Thatsachen, aber die darin ausgesprochenen Ansichten zeichnen sich durch einen hohen Grad von Klarheit und Konsequenz in den Begriffen vor so manchen der in neuerer Zeit in Form von angeblichen Gesetzen aufgestellten schwankenden Ideen auf eine sehr erfreuliche Weise aus.

59.

Ueber die chemische Verwandtschaftskraft.

(Nach einem im Nachlass vorgefundenen Manuskript wortgetreu wiedergegeben. Die Zeit der Niederschrift ist nicht genau festzustellen gewesen.)

Die Dichtigkeit der chemischen Verbindungen.

Soweit chemische Verbindungen durch mechanische Mittel zu theilen sind, und soweit, wenn sie krystallisirt sind, ihre Struktur zu verfolgen ist, so finden wir, dass wir stets homogene Körper voneinander trennen, und dass diese dieselbe Form haben. Die Theilchen, welche man zuletzt auf diesem Wege erhalten würde, nennt man Atome*) (nach neuerer Ausdrucks-

*) Die Trennung einer chemischen Verbindung durch mechanische Theilung würde bei den Substanzen, bei denen die Kohäsionskraft sehr gross und die chemische Verwandtschaftskraft sehr gering ist, möglich sein; wenn man ein Salz, wobei dieses

weise bekanntlich Moleküle). Diese bestehen aus heterogenen Körpern, die durch eine Kraft, welche man chemische Verwandtschaftskraft nennt, verbunden sind.*) Diese Atome sind entweder einfache, d. h. wenn sie so nicht zerlegt worden sind, oder zusammengesetzte. Das Gesetz der bestimmten Proportionen zeigt, dass in den zusammengesetzten Atomen die darin enthaltenen einfachen Atome nach einfachen Verhältnissen verbunden sind, das Gesetz aber der Isomorphie, dass, wenn die Lage der Atome dieselbe ist, die Form derselben übereinstimmt, so dass diese nicht von der chemischen Natur, sondern von der Anzahl der Atome und ihrer Stellung gegeneinander abhängig ist. Wenn daher eine chemische Verbindung stattfindet, so legen sich die Atome der sich verbindenden Substanzen nebeneinander, 1 Atom Kupfer neben 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom Kupferoxyd neben 1 Atom Schwefelsäure, und im krystallisirten Kupfervitriol liegen 5 Atome Wasser neben dem schwefelsauren Kupferoxyd; dasselbe findet beim Mangan statt, und die Uebereinstimmung der Form des schwefelsauren Kupferoxyds und Manganoxyduls zeigt, dass die Lage der Atome in diesen Salzen dieselbe ist. Die dimorphen Verbindungen zeigen, dass je nach den verschiedenen Umständen, und zwar nach den bisherigen Beobachtungen nur je nachdem die Temperatur verschieden war, bei welcher der Krystall sich gebildet hat, die Lage der Theile bei derselben Anzahl Atome verschieden sein kann, und sie erklären die dimorphen Reihen; der Kalkspath und Aragonit, welche beide kohlensaure Kalkerde sind,

stattfindet, zerbricht, so wäre es möglich, dass auf der einen Bruchfläche mehr Basis, auf der anderen mehr Säure zurückbliebe, und dass dieses durch die Pigmente zu erkennen wäre. Wenn die Verbindung aus einer löslichen Basis und unlöslichen Säuren, oder aus einer löslichen Säure und unlöslichen Basis besteht, so kann dieser Versuch ausführbar werden. Wenn man z. B. Feldspath zum feinsten Pulver zerreibt und das Pulver mit Wasser auszieht, so müsste sich Kali auflösen, während die damit verbundene Kieselsäure ungelöst zurückbleibt; und die Quantität des Kalis muss bestimmbar sein, da, wenn die Theilchen auch sehr klein sind, die Anzahl der Theilchen, welche auf der Fläche der getrennten Stücke befindlich sind, im Verhältniss dafür um so grösser ist. Und in der That, wenn man irgend ein kali- oder natronhaltiges Mineral sehr fein zerreibt, und das Pulver mit Wasser übergiesst, so reagirt dieses alkalisch; beim Glase ist dies noch auffallender. Diese Substanzen werden jedoch, besonders bei einer erhöhten Temperatur, durch Wasser zerlegt; auch führt die Zersetzung des Kalkspaths und anderer Mineralien in der Natur darauf, dass sie durch eine lange Einwirkung von Wasser zersetzbar sind. Bisher kennt man daher keinen Versuch, durch welchen entscheidend bewiesen werden könnte, das durch mechanische Theilung chemische Verbindungen zersetzbar sind.

*) Die Farben der Newtonschen Ringe geben den besten Anhaltspunkt, um zu bestimmen, wie klein wenigstens die Atome sein müssen; das Schwarz des ersten Ringes erscheint bei den Seifenblasen, wenn sie $\frac{1}{2000000}$ Zoll dick sind, demnach müssen die Atome viel kleiner sein wie $\frac{1}{2000000}$ Zoll.

beweisen, dass die Reihe, zu welcher Kalkerde gewöhnlich gehört, nämlich die der Magnesia, des Kupferoxyds u. s. w. verschiedene Formen von der des Baryts, Strontians und Bleioxyds hat, weil die Lage der Atome, nicht ihre Anzahl, verschieden ist.

Bei gasförmigen Substanzen verhalten sich die spezifischen Gewichte derselben entweder wie die Atomengewichte oder stehen dazu in einem einfachen Verhältniss, welches für jede Temperatur und jeden Druck gilt, weil die Gasarten gleich durch die Wärme ausgedehnt werden und durch denselben Druck dieselbe Raumerweiterung erleiden. Da beides jedoch bei den flüssigen und festen Substanzen nicht der Fall ist, so ist in demselben Raum eine verschiedene Anzahl Atome und kein einfaches Verhältniss aufzufinden, und wenn es ja einmal vorkommt, so ist es gewiss nur zufällig. Die Verschiedenheiten, welche die Substanzen in dieser Hinsicht zeigen, müssen abhängig sein von der Lage der Theile gegeneinander, ihrer Anziehung gegeneinander und ihrem Verhalten gegen die Wärme, und da man diese Verschiedenheiten zuvor bestimmen kann, so darf man hoffen, daraus allgemeine Gesetze ableiten zu können. Die Untersuchung ist bei den Körpern, bei denen die Stellung der Theile dieselbe ist, also bei den isomorphen Substanzen, am einfachsten, und besonders eignen sich dazu die in der Natur vorkommenden Verbindungen der Kohlensäure mit der Kalkerde, der Magnesia, dem Eisenoxydul u. s. w., da ihre Winkelveränderungen durch die Wärme bekannt sind.

Spez. Gewicht	Atomengewicht
$\dot{C}a\,\ddot{C} : \dot{M}g\,\ddot{C} = 1 : 1{,}11$	$\dot{C}a\,\ddot{C} : \dot{M}g\,\ddot{C} = 1 : 0{,}8454$

demnach verhält sich spezifisches Gewicht zum Atomengewicht wie sich verhält $\frac{1{,}11}{0{,}8454} = 1{,}313$.

Wenn in demselben Raume gleich viel Atome von beiden Substanzen enthalten wären, so müsste das spezifische Gewicht dieser beiden Substanzen sich wie 1 : 0,845 verhalten, da es aber wie 1 : 1,11 ist, so sind in demselben Raume bei der kohlensauren Bittererde 1,3 mehr Atome oder Materie enthalten als bei der kohlensauren Kalkerde.

$$\dot{C}a\,\ddot{C} : \dot{F}e\,\ddot{C} = 1 : 1{,}390 \qquad \dot{C}a\,\ddot{C} : \dot{F}e\,\ddot{C} = 1 : 1{,}132, \frac{1{,}390}{1{,}132} = 1{,}219.$$

In demselben Raum sind also bei dem kohlensauren Eisenoxydul 1,23 mehr Atome oder mehr Materie enthalten als bei der kohlensauren Kalkerde*).

*) Hier folgen ähnliche Berechnungen bezüglich der kohlensauren Kalkerde und des kohlensauren Manganoxyduls, der kohlensauren Kalkerde und des kohlensauren Zinkoxyds und zuletzt der kohlensauren Magnesia und des kohlensauren Zinkoxyds.

Mit der grösseren Dichtigkeit hängt die Verschiedenheit der Winkel der Krystalle dieser Verbindungen zusammen. Durch Erkalten, also durch Wärmeabgabe, werden die Körper dichter, und bei den krystallisirten Körpern findet eine Winkelveränderung in derselben Richtung statt, wie die Krystalle von ungleicher Dichtigkeit sie zeigen; die Endwinkel des Rhomboëders bei den kohlensauren Salzen werden stumpfer. Vor mehreren Jahren habe ich verschiedene Wege eingeschlagen, um die Veränderung der Krystalle durch die Wärme genauer als bei meinen ersten Untersuchungen zu gewinnen, habe aber fast genau mit Instrumenten, durch die ich noch 1″ bestimmen konnte, denselben Werth wie früher erhalten; meine Absicht war dabei insbesondere, einen Zusammenhang zwischen der Zusammenziehung durch Kälte und zwischen der Verdichtung aufzufinden. Der Bitterspath, $\dot{Ca}\,\ddot{C} + \dot{Mg}\,\ddot{C}$, dehnt sich nach meiner Untersuchung von 0° bis 100° um (Zahl fehlt) aus. Die Dichtigkeit des Kalkspaths zu der des Bitterspaths hat ein bestimmtes Verhältniss; der Bitterspath muss demnach um eine bestimmte Zahl Grade erwärmt werden, um dieselbe Dichtigkeit wie der Kalkspath zu erhalten. Der Endwinkel des Rhomboëders würde also um eine bestimmte Grösse spitzer werden, also auch um ein Bestimmtes spitzer als der Winkel des Kalkspaths. Die Zusammenziehung, wodurch der Bitterspath dichter geworden ist, als der Kalkspath, hat also zwar in derselben Richtung stattgefunden, aber durchaus nicht in demselben Verhältniss; man kann also die grössere Dichtigkeit des Bitterspaths und seinen Winkelunterschied vom Kalkspath um 1° 12″ nicht dadurch in Zusammenhang mit der Zusammenziehung durch Erkalten erklären, indem bei der Verbindung von Kohlensäure mit Magnesia und Kalkerde so viel Wärme frei geworden wäre, dass dadurch, auf dieselbe Weise wie beim Erkalten, die Verdichtung und die Winkelverschiedenheit erfolgt sei. Eine andere Frage ist, ob die Winkeldifferenz bei den kohlensauren Salzen in einem Zusammenhange mit der Dichtigkeit derselben stehe.

Es verhält sich die Dichtigkeit von $\dot{Ca}\,\ddot{C} : \dot{Mg}\,\ddot{C} : \dot{Mn}\,\ddot{C} : \dot{Fe}\,\ddot{C} : \dot{Zn}\,\ddot{C}$ wie 2,712 : 3,01 u. s. w.

Die Winkelverschiedenheiten betragen vom $\dot{Ca}\,\ddot{C}$ bei $\dot{Mg}\,\ddot{C}$ 2° 17′, bei $\dot{Mn}\,\ddot{C}$ 1° 55′, bei $\dot{Fe}\,\ddot{C}$ 1° 55′.

Schwerer ist es noch, eine Erklärung aufzufinden, weswegen der Bitterspath am dichtesten und die anderen kohlensauren Salze dichter als der Kalkspath sind; eine überwiegende chemische Verwandtschaftskraft ist es nicht, denn diese ist zwischen Calcium und Sauerstoff grösser als zwischen Magnesium und Sauerstoff und grösser zwischen Kalkerde und Kohlensäure als zwischen Magnesia und Kohlensäure. Bei einigen

Substanzen ist es allerdings der Fall, dass, je grösser die chemische Verwandtschaft zwischen den Substanzen ist, welche in einer chemischen Verbindung enthalten sind, die Verbindung auch um so dichter ist; am auffallendsten ist dies bei den Kalium- und Natriumverbindungen. Das spezifische Gewicht des Kaliums beträgt 0,86, das des schwefelsauren Kalis 2,69, und da das schwefelsaure Kali 44,81 pCt. Kalium enthält, so verhält sich der Raum, den es einnimmt, zu dem darin enthaltenen Kalium, wenn es ausgeschieden wäre, wie 1 : 1,205; es findet also, wenn das Kalium Sauerstoff und Schwefelsäure aufnimmt, eine solche Zusammenziehung statt, dass der Raum, den diese Substanzen zusammen einnehmen, kleiner ist als der, den das Kalium für sich einnimmt. Bei der Verbindung des Bleies mit Schwefel findet fast gar keine Zusammenziehung statt, und bei der Verbindung des Schwefels mit dem Sauerstoff zu schweflichter Säure darf man eine Ausdehnung annehmen, da das spezifische Gewicht des flüssigen Sauerstoffs wohl mehr als 1 beträgt, während bei derselben Annahme bei der Verbindung des Wassers mit Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd eine bedeutende Zusammenziehung stattgefunden hat, obgleich die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasser sehr gering ist. Am bestimmtesten lässt sich die Ausdehnung bei Jodsilber und anderen Jodmetallen, wie Boullay es gezeigt, nachweisen. Bei diesen und ähnlichen Verbindungen, welche nicht isomorph sind, kann allerdings die verschiedene Lage der Atome von Einfluss sein; aus dem spezifischen Gewicht mehrerer isomorpher Substanzen geht dieser sehr deutlich hervor, wie G. Rose zuerst bemerkt hat, dass wenn ein und derselbe Körper im regulären System und in einem anderen krystallisirt, so haben die Krystalle, welche zum regulären System gehören, stets ein grösseres spezifisches Gewicht, so wie in denselben Raum mehr Kugeln hineingehen, wenn sie so liegen, dass die Linien, die durch ihren Mittelpunkt gehen, sich unter 60° als wenn sie sich unter 90° schneiden. Die Verschiedenheit der Lage kann jedoch nur eine geringe Verschiedenheit im spezifischen Gewicht verursachen.

Da die Ausdehnung der Körper durch die Wärme mit einer Veränderung in der Form zusammenhängt, so folgt daraus, dass die Ausdehnung der Körper nicht durch eine Repulsion der homogenen Atome, welche eine Masse bilden, sondern durch eine Ausdehnung der Atome selbst geschieht; wenn also der Kalkspath erwärmt wird und sich ausdehnt, so findet nicht eine Repulsion der Kalkspathatome gegeneinander statt, sondern jedes Atom dehnt sich aus, eine Ansicht, wodurch sowohl das Mariottesche Gesetz als die gleichartige Ausdehnung der Gasarten durch die Wärme erklärt wird.

(Dieses stimmt auch vollkommen mit der Ansicht, dass die Wärme eine Erregung der Atome hervorbringe; die Bahnen, welche die Atome

beschreiben, bestimmen ihre Form, aber die Bahnen haben selbst keinen Einfluss aufeinander).

Die ungleiche Dichtigkeit der chemischen Verbindungen lässt sich demnach aus bekannten Verhältnissen, nämlich durch die bekannten anziehenden Kräfte der Schwerkraft, der Kohäsionskraft oder chemischen Verwandtschaftskraft nicht erklären, und nur von neuen Untersuchungen über das Verhältniss der Wärme zur Materie darf man noch Aufklärungen hoffen.

60.

Das Ueberwachsen

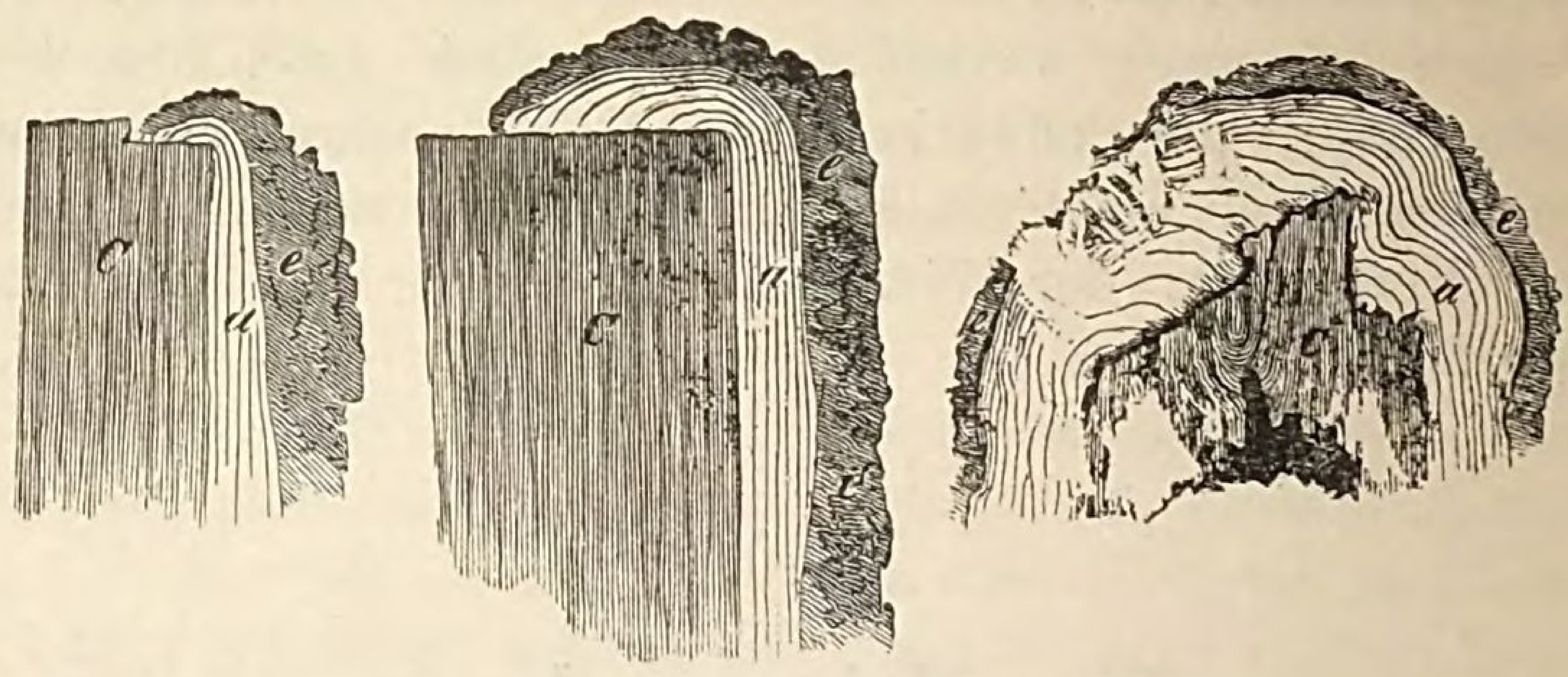
abgehauener Weisstannenstämme.

Berl. Akad. Ber. 1841, S. 353—355.

Mitscherlich legte einige ihm von Herrn Göppert eingesandte Präparate vor, an welchen das Ueberwachsen (Ueberwallen) abgehauener Weisstannenstämme sehr deutlich wahrzunehmen ist; Herr Göppert hat dieses Ueberwallen auf eine ausgezeichnete Weise in dem Hochwald von Sprottau beobachtet. Wird ein Weisstannenstamm (Pinus Picea L.), der sich in der Nähe anderer Bäume dieser Art befindet, abgehauen, so stirbt der Stock in der Regel nicht ab, wie dieses unter ähnlichen Umständen bei den übrigen Coniferen geschieht, sondern er wächst weiter, aber ohne Zweig- und Blatt-Entwickelung, indem sich um den Stock neue Holzlagen bilden, die sich wellenförmig übereinander legen, bis sie die Höhe des abgehauenen Stumpfes erreichen, auf welchem sie sich alsdann vereinigen und allmählich eine rundliche kopfförmige Knolle bilden. Als Herr Göppert der Ursache dieser sonderbaren Erscheinung, die die Forstmänner mit dem nicht ganz unzweckmässigen Namen das „Ueberwallen“ bezeichnen, nachforschte, fand er, dass die Wurzeln des abgehauenen Stockes mit den Wurzeln benachbarter Weisstannenstämme verwachsen waren, und durch diese also die Ernährung und das Weiterwachsen jenes Stumpfes bewirkt ward, welches nicht selten 60 bis 80 Jahre währen kann. Wenn ein Weisstannenstock isolirt stand oder die gesellig beieinander stehenden, mit ihren Wurzeln untereinander verwachsenen Stämme gleichzeitig abgehauen wurden, fand kein Weiterwachsen, also auch keine Ueberwallung statt.

Drei dieser Präparate zeigen die Ueberwallung in ihren verschiedenen Stadien; C das alte Holz oder das des abgehauenen Stumpfes, a das neu erzeugte Holz, e die neue und alte Rinde. Bei dem ersten sieht man den Anfang der Ueberwallung, beim zweiten das weitere Fort-

schreiten derselben, das dritte ist die Hälfte eines völlig überwallten Stumpfes, welcher vertical durchschnitten worden ist. Man sieht hieran



deutlich, dass die ersten Jahresringe sich nicht vereinigt haben und dass erst die späteren, als die Ueberwallung sich bis an die Spitze des Stumpfes erstreckte, zusammenhängend sich bildeten.

61.

Chemische Zersetzung und Verbindung
vermittelst Kontaktsubstanzen.

Berl. Akad. Ber. 1841, S. 379—396; ausserdem veröffentlicht in Ann. Chim. 7, 1843, S. 15—34; Ann. Pharm. 44, S. 186—206; Pogg. Ann. 55, 1842, S. 209—228; Taylor Scientif. Mem. 4, 1846, S. 1—15; ein Auszug in B. J. 1843, S. 146—147, 482—483, 555—556, 574.

Wie lange man auch ein Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas stehen lassen mag, man bemerkt keine Verbindung beider Substanzen, auch wenn man eine Säure oder Basis, die grosse Verwandtschaft zum Wasser hat, z. B. Schwefelsäure oder Kali oder Kalkerde in das Gemenge hineinbringt, so bewirkt die prädisponirende Verwandtschaft derselben keine Verbindung. Bringt man dagegen Platin mit reiner metallischer Oberfläche hinein, so findet die Verbindung an der Oberfläche desselben sogleich statt. Da man beide Gasarten in dem Verhältniss mengen kann, in welchem sie sich zu Wasser verbinden, und sie sich, wie alle Gasarten, nach kurzer Zeit innig gemengt haben, so dass die einzelnen Atome von Wasserstoff und Sauerstoff nebeneinander liegen, da ferner, wie es bei gasförmigen Körpern der Fall ist, die Atome den höchsten Grad der Beweglichkeit gegeneinander haben, also nicht durch Kohäsion, wie es bei den flüssigen und festen Körpern der Fall ist, verhindert werden, sich zu vereinigen und da endlich im Wasser

Wasserstoff und Sauerstoff durch eine Verwandtschaft, die dem Druck von vielen hundert Atmosphären gleich zu setzen ist, verbunden ist, so muss ausser den Ursachen, denen man es zuschreibt, dass eine chemische Verbindung nicht stattfindet, noch eine andere vorhanden sein, welche bewirkt, dass die chemische Verwandtschaftskraft, welche zwischen Wasserstoff und Sauerstoff stattfindet, nicht in Thätigkeit kommen, also nicht wirksam werden kann.

Auch aufgelöste Körper zeigen ein ähnliches Verhalten zueinander, wie Wasserstoff und Sauerstoff zum Platin; eine Auflösung von Rohrzucker kann man lange Zeit stehen lassen, ohne dass er sich verändert, setzt man ein wenig verdünnte Schwefelsäure hinzu, so ändert er sich sehr schnell, ohne dass er eine Verbindung mit der Schwefelsäure eingeht, indem er Wasser aufnimmt, in eine andere Zuckerart um. Die Zersetzung des Ammoniakgases vermittelst glühenden Kupfers ist eins von den wenigen Beispielen, dass luftförmige Körper durch Berührung mit festen zersetzt werden; viele Beispiele kommen dagegen bei den flüssigen Verbindungen vor, z. B. bei dem Wasserstoffsuperoxyd, dem schmelzenden chlorsauren Kali durch Kupferoxyd und andere feste Basen dieser Art, die bei diesem Zersetzungsprozesse keine Verbindungen eingehen und sich nicht verändern. Um die Ursache, weswegen durch blosse Berührung mit anderen Körpern, die chemisch indifferent bleiben, Verbindungen und Trennungen bewirkt werden, zu studiren, muss man zuerst untersuchen, wie die Körper, wenn sie in unmittelbare Berührung miteinander kommen, aber sich nicht chemisch miteinander verbinden, sich gegeneinander verhalten.

Die Anziehung, welche ein fester Körper auf einen gasförmigen ausübt, kann man leicht nachweisen, wenn man jenen so anwendet, dass er in einem kleinen Raum eine grosse Oberfläche darbietet, entweder als eine zusammenhängende von vielen Zwischenwänden durchschnittene Masse oder im pulverförmigen Zustand. Die Kohle und mehrere andere schwer schmelzbare Substanzen, z. B. Platin, welche man in einem höchst porösen oder fein vertheilten Zustand erhalten kann, eignen sich besonders zu diesen Versuchen. Der Verfasser hat in der ersten Auflage seines Lehrbuches eine Berechnung angestellt, wie gross die Oberfläche der Zellen eines Kubikzolles ist, den man mit so vielen perpendikulär gegeneinander gerichteten Wänden durchzogen hat, dass jede Seite einer Zelle $\frac{1}{2400}$ Zoll lang ist. Sie beträgt, wenn man die Dicke der Zellwände nicht berücksichtigt, 100 Quadratfuss. Stellt man eine Substanz so dar, dass das Pulver derselben aus den Atomen der Substanz selbst besteht oder aus solchen Theilen, von denen wir angeben können, wie klein sie wenigstens sein müssen, so kann man die Grösse der Oberfläche, die diese Theile wenigstens haben müssen, gleichfalls an-

geben. Der grösste Durchmesser, welchen 1 Atom einer chemischen Verbindung haben kann, lässt sich, wenn man sie in dünne Blättchen zerspalten oder zu dünnen Blasen ausblasen kann, aus den Farben, die diese zeigen, bestimmen; so z. B. kann der Durchmesser eines Atoms Wasser höchstens $\frac{1}{1000000}$ Zoll betragen, wie dies aus der Farbe des dünnsten Theiles der Wand einer Seifenblase folgt. Reduzirt man Platinchlorid aus einer verdünnten wässerigen Auflösung mit kohlensaurem Natron und Ameisensäure, oder Weinsteinsäure, oder schwefelsaures Platinoxyd aus einer verdünnten wässerigen Lösung mit sehr verdünntem Weingeist, so nimmt man von jedem Theilchen (Atom) Platinchlorid das Chlor oder von jedem Theilchen Platinoxyd den Sauerstoff weg, und das Theilchen Platin kann sich mit dem nächst liegenden, wovon es durch Wasser getrennt ist, nicht zu einer zusammenhängenden Masse verbinden; in dem ausgeschiedenen Pulver liegt daher ein Atom neben dem anderen. Denkt man sich einen Raum von 1 Kubikzoll der einfachen Rechnung wegen mit Kugeln von $\frac{1}{1000000}$ Zoll Durchmesser so ausgefüllt, dass die Linien, welche durch die Mittelpunkte der Kugeln gehen, einander parallel oder perpendikulär sind, so wird die Oberfläche dieser Kugeln 218 166 Quadratfuss betragen; in jeder anderen Lage, wenn sie sich berühren, würde die Oberfläche noch grösser sein; eine so grosse Oberfläche mag das Platinschwarz darbieten.

Die Holzkohle ist das beste Mittel, um das Verhalten eines luftförmigen Körpers zu einer grossen Fläche kennen zu lernen, und die Versuche von Saussure sind in dieser Hinsicht von grosser Wichtigkeit. Die Holzfaser besitzt die Eigenschaft, dass sie, wenn sie vorsichtig erhitzt wird, nicht schmilzt, so dass die Kohle ganz in der Form der Holzfaser zurückbleibt, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man einen Querschnitt eines verkohlten Astes, welcher nur die Dicke einer Zelle hat,*) unter dem Mikroskop untersucht; man erkennt jede Zelle der Pflanze wieder, und man sieht ganz deutlich, dass die Gestalt der Wände der Zellen unverändert geblieben ist. Die Zellen einer Buxbaumkohle mögen im Durchschnitt einen Durchmesser von $\frac{1}{2400}$ Zoll haben, ihre Oberfläche würde, wenn die Kohle selbst keinen Raum einnähme, also ungefähr 100 Quadratfuss betragen. Eine Buxbaumkohle, die der Verfasser sich bereitete, wog 0,9565 g, im Wasser eine Zeit lang gekocht und auf der Oberfläche abgetrocknet 2,2585 und im Wasser 0,110 g; der Raum, in welchen das Wasser eingedrungen war, und in welchen, wenn das Wasser ausgetreten war, Gasarten eindringen konnten,

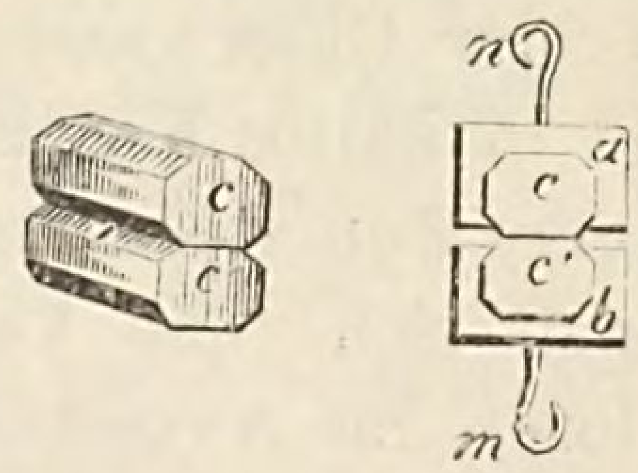
*) Diese Querschnitte verfertigt man, indem man zuerst ein grösseres Stück mit der Säge absägt, dann es so weit als möglich mit der Feile abfeilt, darauf es zuerst mit der Hand und dann vermittelst eines Pinsels auf Bimstein abschleift, oder indem man dünne Schnitte von frischem Holz beim Abschluss der Luft verkohlt.

betrug demnach $\frac{5}{8}$ vom Volumen der Holzkohle, bringt man die Masse der Kohle bei der Bestimmung der Grösse der Oberfläche noch in Rechnung, so beträgt die Oberfläche alsdann nur 73 Quadratfuss. Saussure fand nun, dass bei 12° und 26,895 Zoll Barometerstand die Buxbaumkohle 35 Maass Kohlensäuregas absorbirt; diese befinden sich demnach in einem Raum, der $\frac{5}{8}$ von dem Raum der Kohle beträgt, also 56 mal kleiner ist, als der, den die Kohlensäure vorher einnahm. Nach dem Versuche von Addami wird die Kohlensäure bei 12° durch einen Druck von 36,7 Atmosphären tropfbar flüssig; von der Kohlensäure, welche von der Kohle absorbirt worden ist, ist demnach mehr als ein Drittel an den Wänden der Zellen durch ihre Anziehungskraft im tropfbar flüssigen Zustand. Werden 35 Kubikzoll Kohlensäure von 1 Kubikzoll Kohle vermittelst einer Fläche von 73 Quadratfuss oder 10 512 Quadratzoll verdichtet, so kann die Dicke der Schicht von flüssiger Kohlensäure, womit die Oberfläche der Zellen bedeckt ist, 0,000002 Zoll betragen. Beim gasförmigen Ammoniak, bei der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure und der schwefeligen Säure, welche zu ihrer Kondensation einen weit geringeren Druck bedürfen, und die in viel grösseren Mengen absorbirt werden, ist diese Schicht viel dicker. Alle porösen Körper zeigen, weil sie eine grössere Oberfläche darbieten, dasselbe Verhalten wie die Kohle, und aus diesem Verhalten folgt, dass die Gasarten, wo sie feste Körper berühren, sich in einem ganz anderen Zustand befinden, als in einiger Entfernung von denselben; ferner dass, da die Schicht von einer bestimmten Dicke ist, die Anziehung sich nicht unmittelbar auf die Theile erstreckt, womit der feste Körper in Berührung ist, sondern auch auf einen grösseren oder geringeren Abstand. Bei den porösen Körpern ist jedoch nicht allein die Oberfläche wirksam, denn dann müsste die Absorption verschiedener Gasarten von den verschiedenen Substanzen nach einem und demselben Verhältniss stattfinden; was jedoch nicht der Fall ist, denn nach Saussure absorbirt Holz verhältnissmässig von den verschiedenen Gasarten weit mehr Kohlensäure als Kohle; ebenso verdichten Asbest, Meerschaum, wollene und seidene Zeuge die Gasarten in einem anderen Verhältniss, als die Buxbaumkohle. Das Absorptionsvermögen der pulverförmigen Körper ist noch wenig studirt; das Platinschwarz, nach Davys Methode bereitet, übertrifft bei Weitem alles Uebrige; 10 Gran verdichten 0,550 Kubikzoll oder 1 Kubikzoll 253,440 Kubikzoll Sauerstoffgas (Döbereiner, Zur Chemie des Platins S. 64); welchen Raum das Platin aber mit dem verdichteten Sauerstoff einnimmt, kann man, da es pulverförmig ist, nicht genau bestimmen. Auch bei anderen Körpern, z. B. bei der Kieselsäure, können wir aus der Kraft, womit sie Wasser aus der Luft aufnehmen, auf ihre Fähigkeit, Gasarten zu kondensiren, schliessen.

Auf dieselbe Weise, wie Luftarten von der Oberfläche fester Körper angezogen werden, ist dieses auch mit den festen und flüssigen Körpern der Fall; Fuselöl, welches in Alkohol aufgelöst ist, kann man demselben, wie bekannt, durch Kohle entziehen, und wenn man die Kohle mit Wasser destillirt, so geht es unverändert mit dem Wasser über; färbende feste Substanzen, welche in Flüssigkeit aufgelöst sind, werden durch die Kohle durch dieselbe Kraft der Flüssigkeit entzogen. Bei einigen Niederschlägen wird ein Theil eines in der Flüssigkeit gelösten Salzes so angezogen, dass er sich mit dem Niederschlag ausscheidet, durch vieles Wasser aber wieder aufgelöst und getrennt werden kann. Der Verfasser löste (Lehrb. d. Chem., 1. Aufl., 1. Bd., S. 383) salpetersaure Baryterde in 10 Theilen Wasser auf, fällte ungefähr die Hälfte mit Schwefelsäure und liess die schwefelsaure Baryterde sich absetzen, die klare Flüssigkeit wurde abgegossen eingedampft, und die darin enthaltene salpetersaure Baryterde bestimmt. Dann wurde der Niederschlag und die dabei gebliebene Flüssigkeit gewogen und nun das Gewicht des Niederschlags, welcher filtrirt, ausgewaschen und geglüht wurde und aus reiner schwefelsaurer Baryterde bestand, bestimmt. Die Flüssigkeit, welche durch Filtriren und Auswaschen des Niederschlags erhalten worden war, wurde abgedampft, und die dadurch erhaltene salpetersaure Baryterde gewogen. Wird das Gewicht dieser salpetersauren Baryterde und der schwefelsauren Baryterde von dem Gewicht des Niederschlags und der dabei gebliebenen Flüssigkeit abgezogen, so erhält man das Gewicht des Wassers, welches in der Flüssigkeit vorhanden war. Berechnet man aus diesen Versuchen, wieviel salpetersaure Baryterde in dem Wasser der Flüssigkeit, welche über dem Niederschlag stand, und daraus, wieviel in dem Wasser der Flüssigkeit, die dem Niederschlag beigemengt war, enthalten war, so findet man, dass dieses nur $\frac{2}{3}$ von der salpetersauren Baryterde aufgelöst enthielt, die man durch Abdampfen des Auswaschwassers erhielt, so dass also $\frac{1}{3}$ davon durch die Flächenanziehung der schwefelsauren Baryterde zur salpetersauren Baryterde an der schwefelsauren Baryterde haftete. Fällt man auf dieselbe Weise Chlorbarium mit Schwefelsäure, so fällt mit der schwefelsauren Baryterde kein Chlorbarium nieder. Fällt man dagegen eine Auflösung von salpetersaurem und schwefelsaurem Natron mit salpetersaurer Baryterde und wäscht den Niederschlag so lange aus, bis ein Tropfen auf Platinblech beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlässt, so enthält die schwefelsaure Baryterde bis zu 2 pCt. salpetersaures Natron; glüht man sie, so wird das salpetersaure Natron zersetzt, und man kann es alsdann mit Wasser ausziehen. Zum Chlorbarium hat demnach die schwefelsaure Baryterde eine so schwache Anziehung, dass sie der wässerigen Auflösung desselben es nicht zu entziehen ver-

mag, zur salpetersauren Baryterde schon eine so grosse, dass es viel Wasser bedarf, um sie wegzunehmen, zum salpetersauren Natron jedoch eine so grosse, dass das Wasser durch sein Auflösungsvermögen, welches gegen das salpetersaure Natron sehr gross ist, es nicht davon trennen kann. Wie gross die Adhäsion fester Körper gegeneinander ist, davon kann man aus dem Verhalten des Leims gegen Holz und Glas am besten sich überzeugen; beklebt man ein Glas mit Blase, lässt sie trocknen und reisst sie nachher wiederum ab, so reisst man Stücke Glas mit ab, so dass die Anziehung des Glases zur Blase grösser ist, als die vom Glase zum Glase; lässt man jedoch das mit Blase beklebte Glas eine Zeit lang in kochendem Wasser liegen, so kann man die Blase leicht vom Glase trennen, indem der Leim sich auflöst; obgleich diese Anziehung sehr gross ist, so ist sie doch noch kleiner als die des salpetersauren Natrons zur schwefelsauren Baryterde.

Die Anziehung fester Körper auf flüssige und feste Körper findet wie die auf luftförmige nicht allein bei der unmittelbaren Berührung, sondern auf bestimmbare Entfernungen statt. Man kann zwei Glas- oder Quarzplatten mit vollkommen ebenen Flächen, um dieses zu beweisen, anwenden; die eine hängt man auf, und die andere versieht man mit einer Vorrichtung zum Anhängen von Gewichten. Der Verfasser hat die Platten zuerst vollkommen von Feuchtigkeit befreit; eine dünne Schicht würde sich sogleich durch die Newtonschen Farbenringe haben erkennen lassen;



dann hat er die Platten aneinander gedrückt, bis die Farben der Newtonschen Ringe erschienen, wodurch die Entfernung der beiden Flächen voneinander bestimmt werden konnte; schon beim zweiten Ringe trug die eine Platte die andere, welche 14 g wog, und bei einer Berührungsfläche von 1 Quadratzoll, wenn sie einander so nahe gebracht wurden, dass der grösste Theil der Berührungsfläche das Schwarz des ersten Ringes zeigte, so konnte man mehrere Pfund anhängen, ohne dass ein Abreissen stattfand. Der Apparat wurde unter die Glocke der Luftpumpe gebracht und lange Zeit darunter gelassen, die Platte riss nicht ab; der Druck der Luft ist also nicht die Ursache, dass die Platten aneinander haften.

Diese Anziehung fester Körper gegen andere ist, wie bekannt, besonders bei der Krystallisation thätig, an einen Bindfaden oder einen Stab setzt sich der in einer Flüssigkeit aufgelöste Körper früher an, ehe er sich aus der freien Flüssigkeit aussondert; an einen schon gebildeten Krystall setzt sich, wenn die Löslichkeit einer Flüssigkeit, z. B. durch Erkalten, vermindert wird, was sich aussondern muss, vollständig ab, wenn alle einzelnen Theile der Flüssigkeit mit dem Krystall

in hinreichend langer Zeit in Berührung kommen können; das Lösungsvermögen des Wassers ist also in der Nähe des Krystalls geringer als etwas davon entfernt.

Wie diese Kraft, womit feste Körper auf luftförmige und flüssige wirken, chemische Zersetzungen und Verbindungen bewirken kann, lässt sich in einigen Fällen leicht einsehen, in anderen ist die Erklärung schwieriger. Bei gasförmigen Substanzen mag in einigen Fällen bloss die Verdichtung die Ursache sein. So kann die Detonation, welche Thénard beobachtete, wenn er in ein Gemenge von Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffgas Kohle hineinbrachte, durch die chemische Einwirkung der beiden Gasarten aufeinander, welche durch die Verdichtung in den Zellen der Kohle stattfand, bewirkt worden sein; und wenn Platinmohr, der Sauerstoffgas verdichtet hat, mit Salzsäure, wie Döbereiner es gefunden hat, Platinchlorür und Platinchlorid giebt, so kann sich der Sauerstoff, weil er im verdichteten Zustande mit dem Chlorwasserstoff in Berührung kommt, sich mit dem Wasserstoff desselben verbinden, obgleich hierbei auch noch die Verwandtschaft des Platins zum Chlor hinzukommt, sowie die Verwandtschaft des Goldes zum Chlor bewirkt, dass der Chlorwasserstoff die Salpetersäure zersetzt, wenn man Blattgold in kaltes Königswasser, welches erst, wenn es erwärmt wird oder längere Zeit steht, freies Chlor enthält, einträgt. Aus derselben Ursache mögen sich viele Verbindungen bilden, wenn eine Substanz mit einer anderen im Ausscheidungsmoment in Berührung kommt, welche sonst gasförmig entweichen würde. Sind also schwache chemische Verwandtschaftskräfte nur wirksam, so kann die Verdichtung von gasförmigen Körpern die Kraft, womit sie gasförmigen Zustand anzunehmen streben, so aufheben, dass sie chemische Verbindungen eingehen können. Doch muss es zweifelhaft erscheinen, ob bei zwei Substanzen, die so grosse Verwandtschaft zueinander haben, wie Wasserstoff und Sauerstoff, die Ursache, weswegen sie sich verbinden, bloss einer solchen Kondensation zuzuschreiben sei, obgleich wir berechtigt sind, anzunehmen, dass, in welchem Zustande wir das Platin anwenden, auf seiner Oberfläche eine Verdichtung stattfinden kann. Bekanntlich wirkt Platin sowohl als Mohr, wie Schwamm, wie in Blechen und Drähten, wenn es nur eine reine metallische Oberfläche hat; die Verbindung findet aber auch um so langsamer statt, je kleiner die Oberfläche ist, womit das Gemenge in Berührung kommt; Platinschwamm und Platinblech verdichten zwar keine bemerkbare Menge Sauerstoff; vergleicht man jedoch die Oberfläche eines Platinblechs mit der des Platinmohrs, so kann die Verdichtung nicht bedeutend sein, und der Platinschwamm, der bei einer Temperatur dargestellt wird, wobei schon ein Zusammensintern statt-

findet, und wobei das Platin aus Chlorplatinnatrium reduzirt wird, wenn es sich durch Mitwirkung von schmelzendem Chlornatrium in metallischen Blättchen aussondert, bietet unstreitig auch keine so grosse Oberfläche dar, dass eine Verdichtung bemerkbar werden könnte. Ein Versuch, der zuerst von Fusinieri angestellt worden ist, und den man leicht wiederholen kann, zeigt, dass an der Oberfläche von Glas Luft und Wasser verdichtet sind. Giesst man nämlich in ein leeres Glasrohr ausgekochtes Quecksilber, das man unter der Glocke der Luftpumpe hat erkalten lassen, damit es keine Luft hat aufnehmen können, so bemerkt man, dass, wenn man auch jede mit dem Mikroskop zu entdeckende Blase weggeschafft hat, dennoch vom Glase beim Auskochen Luftblasen sich entwickeln. Hat man dagegen ein solches mit Quecksilber gefülltes Rohr ausgekocht und giesst durch einen Trichter, dessen Spitze so lang ist, dass sie auf den Boden des Rohrs geht, Quecksilber hinein, welches mit Wasser und Luft geschüttelt und nur an der Luft getrocknet war, so findet, wenn man den unteren Theil des Rohres, worin das hineingegossene Quecksilber befindlich ist, erhitzt, keine Entwickelung von Luftblasen statt; die Entwickelung von Luftblasen beim ersten Kochen rührte demnach von Wasser und Luft her, welche an den Wänden des Glases sich verdichtet haben. Diese Menge Luft und Wasser ist aber so gering, dass man sie nur durch einen Versuch von solcher Art nachweisen kann. Beim Platinblech würde man eine solche Menge, ja nicht einmal, wenn sich so viel einer Gasart an der Oberfläche desselben verdichtete, wie an der Oberfläche der Zellen der Kohle an Kohlensäure, nicht nachweisen können.

Gegen Alkohol und Sauerstoff verhält sich das Platin wie gegen Wasserstoff und Sauerstoff. Alkohol, konzentrirt oder sehr mit Wasser verdünnt, verbindet sich nicht mit Sauerstoff, Platinmohr bewirkt diese Verbindung auf ähnliche Weise wie die des Wasserstoffs und Sauerstoffs; aber auch andere Substanzen bewirken sie. Man hat lange geglaubt, dass dazu sogenannte Fermente nöthig sind, bis Duflos gefunden hat, dass Holzspäne, mit Essig getränkt, auf dieselbe Weise, wie das Platin, diese Verbindung bewirken; man könnte glauben, dass mit dem Essig sich von dem Ferment in die Späne hineingezogen habe, allein diese Fermente werden nach einiger Zeit durch den Sauerstoff der Luft zersetzt, und Duflos hat durch blosse Hobelspäne mehrere Monate hindurch Essigbildung bewirken können. Stellt man Essig dar, indem man Bier oder gegohrene Flüssigkeiten dieser Art der Luft aussetzt, so trüben sich diese Flüssigkeiten, und die ausgeschiedenen festen Substanzen, die grösstentheils organischer Natur sind, bewirken die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Alkohol, so dass also solche Körper

die Stelle des Platins vertreten können. Auch von diesen schwammigen Gebilden kann Sauerstoffgas kondensirt werden und dieser sich dann mit dem Alkohol verbinden.

Mehr Aufklärung erhält man über die Wirkung der Kontaktsubstanzen, wenn sie zersetzend wirken. Leitet man Ammoniakgas über glühende Kupfer- oder Eisenspäne, so zersetzt es sich vollständig in Stickstoff und Wasserstoff, während es sich nur unbedeutend zerlegt, wenn man es bei derselben Temperatur über Platinaspäne oder Glasstückchen leitet. Sehr wichtig ist die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds; auch bei dieser findet nach der Grösse der Oberfläche der festen Körper und nur an derselben die Zersetzung statt, aber Basen und Säuren wirken verschieden, diese bewirken, dass die Verbindung fester wird, jene, dass sie sich zersetzen. Eben so wichtig ist die Zerlegung des chlorsauren Kalis vermittelst Kupferoxyds, Mangansuperoxyd und anderer Oxyde dieser Art (siehe vorstehend Seite 492 dieses Werkes); erhitzt man chlorsaures Kali, so entwickelt sich etwas über dem Schmelzpunkt desselben Sauerstoffgas, indem Chlorkalium und überchlorsaures Kali sich bilden, welches bei gesteigerter Temperatur sich gleichfalls in Chlorkalium und Sauerstoff zerlegt; mengt man aber die eben genannten Oxyde mit dem chlorsauren Kali und erhitzt sie bis zum Schmelzen, so findet eine rasche Entwickelung von Sauerstoffgas statt, Chlorkalium bleibt zurück und überchlorsaures Kali wird dabei nicht gebildet. Um die Wirkung der Oxyde recht deutlich zu beobachten, kann man ein Rohr mit chlorsaurem Kali und Kupferoxyd und ein Rohr mit blossem chlorsauren Kali, beide mit einem Entbindungsrohr versehen, in ein Metallbad stellen; bei einer gewissen Temperatur wird das chlorsaure Kali vermittelst Kupferoxyd vollständig zersetzt, während das blosse chlorsaure Kali keine Spur Sauerstoffgas entwickelt. Mengt man das chlorsaure Kali mit Kieselsäure, so verhält es sich beim Erhitzen ebenso wie blosses chlorsaures Kali. Bei der Zerlegung des chlorsauren Kalis wird Wärme frei; bei der Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds findet dieses gleichfalls statt, und diese Wärme oder ihre Ursache ist es, weswegen Silberoxyd und andere Metalloxyde den Sauerstoff, der auch durch eine erhöhte Temperatur ausgetrieben wird, abgeben, weswegen sie sich also zugleich mit dem oxydirten Wasser zerlegen.

Bei der Umänderung der Holzfaser und der Stärke in Dextrin, des Dextrins, des Gummis und des Rohrzuckers in Traubenzucker ist es ein flüssiger Körper, wodurch sie bewirkt wird. Es ist bekannt, dass, wenn man Stärke mit verdünnter Schwefelsäure kocht, sie sich schnell in Dextrin und Zucker umändert, zu welcher Zeit man die Flüssigkeit untersuchen mag, so findet man stets die zugesetzte Schwefel-

säure im freien Zustande darin, und zwar stets dieselbe Menge; je mehr Schwefelsäure man zusetzt, desto schneller geschieht die Umänderung, wobei ein Aufnehmen von Wasser stattfindet. Diese Umänderung bewirkt man auch mit Salpetersäure, bei dieser erhält man noch ein interessantes Zwischenprodukt; rührt man nämlich 4 Theile trockener Stärke mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Wasser an, setzt 2 pCt. vom Gewicht der Stärke Salpetersäure hinzu und lässt die Masse zuerst an der Luft trocknen und dann in einem Wasserbade, so dass die Temperatur nicht über 100° steigt, so löst die so erhaltene Verbindung sich leicht in kochendem Wasser auf, wenn man aber nicht mehr als 5 Theile Wasser dazu genommen hat, so gelatinirt die Auflösung beim Erkalten, sie verhält sich ganz so wie die Moosstärke, die allgemein verbreitet in den Flechten und Algen vorkommt. Kocht man diese Auflösung längere Zeit und besonders mit einem Zusatz von Säure, so verliert sie die Eigenschaft, zu gelatiniren. Die Bildung von Dextrin und Traubenzucker geschieht hier nur, indem die Schwefelsäure oder die anderen Säuren die Verbindung des Wassers bewirken. Die Umänderung der Stärke in Dextrin wird gleichfalls durch eine Temperatur von 150° bewirkt, so dass also die Säure oder die Wärme hier ebenso wirken, wie Platin oder Wärme bei der Verbindung von Wasserstoff- und Sauerstoffgas. Wie die Säuren sich zur Stärke verhalten, so verhält sich auch der Körper, welcher im Malzauszug enthalten ist, zur Stärke bei einer Temperatur von ungefähr 70°; da man diesen, welchen man mit dem Namen Diastase bezeichnet hat, noch nicht rein hat darstellen können, so kann man nicht so bestimmt als bei den Säuren nachweisen, dass er sich bei der Anwendung der Stärke nicht verändere, die geringe Menge, welche man jedoch von dieser Substanz selbst im unreinen Zustande bedarf, zeigt offenbar, dass sie nur durch Berührung wirksam ist.

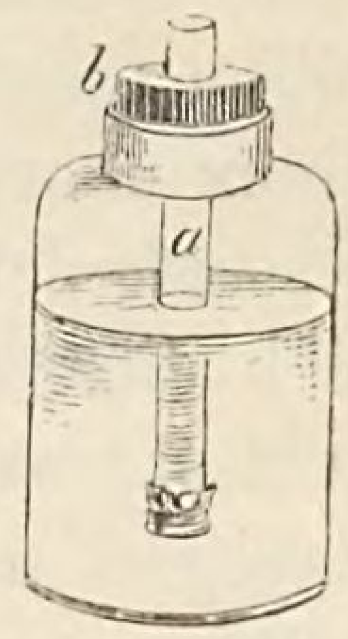
Am auffallendsten ist die Umänderung des Rohrzuckers in Traubenzucker; nur wenige Prozente Schwefelsäure braucht man zu einer Rohrzuckerauflösung hinzusetzen, und ohne dass man sie erwärmt, kann man mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali schon Traubenzucker darin nachweisen; andere Säuren ändern ihn ohne Erwärmung gleichfalls leicht in Traubenzucker um, auch durch Essigsäure geschieht diese Umänderung, wenn er damit gekocht wird; dieses ist der Grund, weswegen bei der Rohrzuckerdarstellung sogleich zu dem ausgepressten Saft Kalkerde hinzugesetzt werden muss. Der Saft der Runkelrüben, den der Verfasser hat untersuchen können, reagirte vollkommen neutral, so dass in der Wurzel diese Umänderung nicht stattfinden kann; bei jeder Verletzung desselben kann sich aber Säure bilden, und dann wird der Zucker dadurch zersetzt. Den Zucker, welcher sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker bildet, hat der Verfasser krystallisirt erhalten.

Der Zucker, in welchen der Rohrzucker sich umändert, wenn man Hefe zu einer Auflösung desselben hinzusetzt, scheint vom Traubenzucker verschieden zu sein; der Verfasser hat ihn nicht krystallisirt erhalten können, auch polarisirt er das Licht viel weniger als dieselbe Menge Traubenzucker; seine Bildung ist sehr merkwürdig; es ist nämlich eine den Hefekügelchen beigemengte Substanz, die man mit Wasser ausziehen kann, und deren klare Auflösung die Umänderung des Rohrzuckers in diese Zuckerart bewirkt. Dieses ist auch der Grund, weswegen, wenn man Rohrzucker mit ausgewaschener Hefe versetzt, die Gährung viel langsamer erfolgt, als wenn man sie nicht auswäscht, denn in der ausgewaschenen Hefe muss diese Substanz sich erst bilden; gewöhnliche Hefe bringt in einer Rohrzuckerauflösung die Gährung ebenso rasch hervor, und sie geht darin eben so schnell von statten als in einer Traubenzuckerauflösung. Von diesem Zucker ist wieder der Zucker verschieden, den man durch Schmelzen des Rohrzuckers erhält; bei einer Temperatur von 160° kann man den Rohrzucker, wenn man ihn vorsichtig erhitzt, schmelzen; er zerfliesst sodann vollständig an der Luft und löst sich in absolutem Alkohol auf, geht mit Ferment in Gährung über und polarisirt das Licht weit weniger als der Rohrzucker. Geschmolzener Rohrzucker krystallisirt nicht wieder nach dem Schmelzen;*) schmilzt man dagegen den Rohrzucker mit Wasser, wie es bei der Verfertigung der Bonbons geschieht, und steigert die Temperatur nicht höher als 154°, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten, und man erhält eine glasige Masse, die grösstenteils aus Rohrzucker besteht und mechanisch eingeschlossenes Wasser enthält; dieses löst ein Theilchen Rohrzucker nach dem anderen auf und sondert es wieder krystallinisch aus (denn ein nicht krystallisirter sogenannter amorpher Körper ist leichter in Wasser löslich als ein krystallisirter), bis zuletzt die ganze Masse krystallinisch geworden ist (abgestorben ist). Zerbricht man eine solche Masse, so kann man ganz deutlich in der Mitte und zwischen den Krystallen das Wasser erkennen. Vielleicht ist mit diesem Zucker der Zucker identisch, welchen man erhält, wenn man Rohrzucker lange Zeit bei einer Temperatur von 110° kocht und der nach Venske das Licht gar nicht polarisirt; auch vielleicht der Zucker, den Peligot und Mulder erhielten, wenn sie Rohrzucker sehr lange Zeit mit verdünnten Säuren kochten und von dem sie angeben, dass er nicht krystallisirbar sei.

Ueber die Zersetzung, die Traubenzucker und andere Zuckerarten bei der Gährung erleiden, herrscht keine verschiedene Meinung, so dass es allgemein anerkannt ist, was sich auch leicht nachweisen lässt, dass

*) Berzelius ist es einmal gelungen, durch Einwirkung des Sonnenlichts diesen Zucker in gewöhnlichen Rohrzucker umzuändern. (Årsberettelse 1840, S. 440.)

sich dabei Kohlensäure und Alkohol bildet, indem ein Drittel des Kohlenstoffs des Zuckers sich mit Sauerstoff zu Kohlensäure, und zwei Drittel mit Wasserstoff und Sauerstoff zu Alkohol verbinden, auf ein Maass Kohlensäuregas bildet sich demnach ein Maass Alkohol, je nach der Zuckerart, welche gährt, giebt sie Wasser ab, wie der Traubenzucker, oder nimmt Wasser auf, wie der in Alkohol lösliche Zucker. Der Körper aber, der diesen Prozess bewirkt, und durch den wir ihn bisher haben bewirken können, ist organischer Natur; aber selbst die Entstehung dieser Körper ist auch bei den organischen eine ungewöhnliche. Ohne dass man weiter auf die verschiedenen Meinungen über diesen Prozess einzugehen nöthig hat, kann man die Thatsachen, worauf es wesentlich hier ankommt, durch bestimmte Versuche sicher ermitteln. Die Hefe besteht aus runden und ovalen Kügelchen, welche so gross sind, dass sie durch feines Filtrirpapier nicht hindurchgehen; bringt man etwas von dieser Hefe in ein Glasrohr, welches unten mit einer Papierscheibe verschlossen ist, und stellt dieses Glasrohr in eine Zuckerauflösung, so findet während mehrerer Tage nur in dem Glasrohr die Gährung statt, der Zucker tritt durch das Papier hinein, wird dort zersetzt, und der Alkohol tritt heraus und verbreitet sich in der Flüssigkeit, die Flüssigkeit sättigt sich mit Kohlensäure, gasförmige Kohlensäure entweicht jedoch nur aus dem Rohr, aber in grosser Menge; erst wenn nach längerer Zeit das Papier, indem es weich wird, Hefekügelchen durchlässt, beginnt an der Oberfläche derselben der Gährungsprozess. Dieser Versuch beweist genügend, dass nur an der Oberfläche der Kügelchen die Gährung vor sich geht. Schwann und auch der Verfasser haben noch andere Versuche angestellt, die zu demselben Resultat führen, aber nicht so klar sind. Nie hat der Verfasser eine Gährung ohne Hefenkügelchen, und nie an einer anderen Stelle als an der Oberfläche derselben beobachtet. Man bedarf von diesen Kügelchen nur 1 pCt. von der Masse des Zuckers; während der Gährung, wenn man ausgebildete Kügelchen nimmt, verändern sie sich nur wenig; sie hören auf, die Gährung zu bewirken, wenn sie zerstört werden; bringt man gährungszerstörende Substanzen, z. B. schwefelsaures Kupferoxyd oder Sublimat unter dem Mikroskop zu diesen Kügelchen, so sieht man, wie sie sogleich zusammenschrumpfen. Die Hefekügelchen verhalten sich demnach zum Zucker oder zum Zucker und Wasser, die die Bestandtheile enthalten, woraus sich Alkohol und Kohlensäure bilden, wie das Platin zum oxydirten Wasser.



Diejenigen Naturforscher, die sich mit dem Studium der einfachsten organischen Wesen beschäftigt haben, erklären die Hefekügelchen für organische Wesen, und in der That lässt sich auch aus

der Art, wie sie sich bilden und wie sie erscheinen, keine andere Folgerung machen; sie bilden sich, ehe dass eine bemerkbare Gährung stattfindet, in den bekannten in Gährung übergehenden Pflanzensäften; zuerst bemerkt man in diesen, etwa nach 3 Tagen, Pünktchen von der kleinsten Dimension, einzeln oder wie zu Perlschnüren aneinander gereiht, diese vergrössern sich, indem man deutlich sieht, dass diese Vergrösserung von innen aus stattfindet; zuletzt bemerkt man inwendig eine granulöse Masse, umgeben mit einer hellen Hülle; manchmal sind sie länglich, und man bemerkt zwei und drei granulöse Kerne. Bei der Zuckergährung hat der Verfasser, wenn er schon gebildete Hefe anwandte, keine weitere Entwickelung bemerkt, wenn man aber die Hefe eine Zeit lang stehen lässt, so beobachtet man dieselben Verästelungen, wie bei den Konferven. Eine wirtelförmige Verästelung bildet sich bei den organischen Wesen, die sich in den Molken bilden; der reichliche feste Absatz, der sich in den klaren Molken innerhalb einiger Wochen bildet, sowie die ganze Hefe sind von organischer Natur und meist mit einer unorganischen Substanz gemengt. Nach den Versuchen mehrerer Naturforscher, nach denen von Schulze, Schwann und Anderen, bilden sich diese Wesen nicht, wenn man keine Luft oder nur geglühte Luft zulässt, welches gegen eine Generatio aequivoca sprechen würde, während dagegen der Beginn eines organischen Wesens aus einem der Beobachtung sich entziehenden Pünktchen in einer Flüssigkeit wieder dafür spricht. Eine wichtige Frage ist, was aus diesen Wesen wird, wenn sie, statt im Wasser, an der Luft sich entwickeln, ob der gewöhnliche Mucor daraus entsteht, wie Herr Kützing behauptet; Mucor, zu einer gährungsfähigen Flüssigkeit hinzugesetzt, bringt diese nicht schneller zur Gährung, als es ohne denselben der Fall ist, und die Hefe, lange Zeit auf feuchter Leinwand der Luft ausgesetzt, entwickelte sich nicht zu Mucor.

Das Vorkommen ähnlicher organischer Wesen im Darmkanal der Pflanzenfresser ist interessant; nach der vom Herrn Trommer angegebenen Methode, Traubenzucker aufzufinden, kann man sich leicht überzeugen, dass bei vegetabilischer Nahrung Zucker sich im Magen und im Darmkanal bis zum Dickdarm findet; in diesem Theil des Darmkanals finden sich auch diese organischen Wesen in sehr grosser Menge, im Dickdarm dagegen verschwinden sie und in den Faeces sind sie nicht enthalten; durch Herrn Remack ist der Verfasser auf ihre Anwesenheit zuerst aufmerksam gemacht worden; von Herrn Purkinje, Herrn Böhm und von C. G. Mitscherlich sind sie gleichfalls oft beobachtet worden. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass bei vegetabilischer Nahrung im Darmkanal neben der Verdauung ein Gährungsprozess stattfindet, durch welchen Alkohol und Kohlensäure gebildet werden; diese ist

gewöhnlich die Ursache der Blähungen; von Blut, welches den Darmkanal umspült, kann die Kohlensäure aufgelöst und durch die Lungen exhalirt werden; es ist daher nicht nöthig, dass sie auf einem anderen Wege ausgeleert werde. Die organischen Wesen im Darmkanal sind gewöhnlich Ellipsoïde mit zwei hellen Kernen, zuweilen enthalten sie auch eine granulöse Masse wie die der gährenden Flüssigkeiten.

Boutron und Fremy haben neulich gezeigt, dass der Milchzucker der Milch sich in Berührung mit Käsestoff in Milchsäure umändere, welche sich mit dem Käsestoff verbindet und dass, wenn man letzteren von der Milchsäure durch einen Zusatz von saurem kohlensauren Natron abscheide und frei mache, man im Stande ist, eine neue Menge Zucker in Milchsäure umzuändern; die Milchsäure ist bekanntlich so zusammengesetzt, dass sie durch Ausscheidung von Wasser und eine Umsetzung der Atome aus dem Milchzucker gebildet werden kann. Der Verfasser hat auf diese Weise eine grosse Menge Milchzucker in Milchsäure umgeändert, denn der Versuch gelingt sehr leicht. Da hierbei eine Verbindung von Käsestoff mit der Milchsäure sich bildet, so kann der Käsestoff bei dieser Veränderung auch durch seine chemische Verwandtschaft zur Milchsäure einwirken. Das Coaguliren der Milch für die Käsebereitung scheint aber auf einem anderen Grunde zu beruhen; man wendet dazu den sogenannten Lab an; gewöhnlich ist man der Meinung, es sei die innere Haut des Kälbermagens, welche das Koaguliren bewirkt. Dieses ist jedoch nicht der Fall; aller Lab, den der Verfasser erhalten konnte, war bereitet worden, indem man den Magen umkehrte und nicht allein die Schleimhaut, sondern auch die Muskelhaut abschabte, so dass nur das Peritoneum übrig blieb, auch ist es ihm gelungen, mit anderen Theilen des Peritoneums, z. B. mit dem Theil, welcher den Blinddarm überzieht, ebenso gut die Koagulirung des Käsestoffs zu bewirken. Diese Koagulirung erfolgt, wenn man die Milch ein wenig erwärmt, in einigen Stunden, man mag die Haut hineinlegen oder einen warmen wässerigen Auszug der Haut hineingiessen; weder die Haut noch der Auszug reagirte sauer; auch fand in der Milch selbst beim Coaguliren keine Säurebildung statt.

Wird eine chemische Verbindung dadurch bewirkt, dass eine Substanz sich mit einer anderen verbindet und diese dann an eine dritte überträgt, so findet dabei etwas Aehnliches statt, wie bei der Verbindung durch eine Kontaktsubstanz; schweflichte Säure hat eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff als Stickstoffoxyd, dessenungeachtet verbindet sich die schweflichte Säure, wenn man sie mit Sauerstoffgas mengt und lange damit stehen lässt, nicht damit, während Stickstoffoxyd mit Sauerstoff sogleich salpetrichte Säure bildet, welche an die schweflichte Säure den aufgenommenen Sauerstoff sogleich abgiebt;

dieser Sauerstoff ist also, indem er sich mit dem Stickstoffoxyd verband, in einen solchen Zustand versetzt worden, dass er sich mit der schweflichten Säure verbinden kann; in denselben Zustand wird er versetzt, wenn man ihn mit porösem Platin in Berührung bringt, welches die Verbindung der schweflichten Säure mit dem Sauerstoff ebenso bewirkt, wie die des Wasserstoffs und Sauerstoffs.

Alle diese Prozesse und unter diesen am meisten die Bildung der Aetherarten und des Aethers führen darauf, dass Zersetzung und Verbindung durch die Lage der Theile gegeneinander und ihre Stellung gehindert werden können, dass diese jedoch durch die Kraft, wodurch die Theile (Atome) von Substanzen, mit denen sie in Berührung kommen, angezogen werden, so verändert werden können, dass die Zersetzung oder die Verbindung erfolgt; dass diese Anziehung aber sehr stark und gegen Substanzen verschiedener Natur verschieden ist, zeigt das Verhalten der Gasarten gegen die Kohle, und insbesondere gegen den Platinmohr.

Berzelius nennt diese Kraft katalytische Kraft, mit demselben Rechte, wie man Adhäsionskraft, Verdunstungskraft u. s. w. sagt, und bezeichnet damit eine Kraft, deren Wirkung darin besteht, chemische Verbindungen zu zersetzen, und die den verschiedenen Substanzen, welche bei dieser Zersetzung chemisch sich nicht verändern, eigenthümlich ist; um nur den Vorgang zu bezeichnen, hat der Verfasser diese Substanzen Kontaktsubstanzen und den Prozess selbst eine chemische Zersetzung oder Verbindung durch Kontakt genannt.

62.

Zusätze zu der Abhandlung

Chemische Zersetzung und Verbindung

vermittelst Kontaktsubstanzen.

Berl. Akad. Ber. 1842, S. 147—150.

Berzelius hat gefunden, dass dem Gewicht nach 1 Theil Labmagen 1800 Theile Milch zum Gerinnen bringt und dabei nur 6 pCt. verliert; diese können sich nicht mit dem Käsestoff zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt haben, denn dazu ist ihre Menge zu gering; auch kann der Labmagen selbst nicht, wie poröses Platina, als Kontaktsubstanz gewirkt haben, denn ein wässeriger Auszug derselben wirkt noch schneller als der Magen selbst. Steht ein Labmagen eine Zeit lang mit lauwarmem Wasser, und setzt man die filtrirte Auflösung zu lauwarmer

Milch hinzu, so findet das Gerinnen derselben sogleich statt. Eine Menge dieser Flüssigkeit, welche, verdunstet, 0,002 g Rückstand lässt, bringt 1000 g Milch zum Gerinnen, nimmt man jedoch so wenig, so findet das Gerinnen erst vollständig nach ½ Stunde statt. Die Umänderung des löslichen Käsestoffs in den unlöslichen vermittelst der aus dem Labmagen durch Wasser ausgezogenen Substanz ist der Umänderung der Stärke in Dextrin und Traubenzucker vermittelst Schwefelsäure oder Diastase am ähnlichsten; rein lässt sich die wirksame Substanz ebenso wenig wie Diastase darstellen. Sie ist in Wasser löslich, reagirt neutral, ihre Lösung lässt sich unter der Luftpumpe zur Trockne abdampfen, sie verliert aber ihre Wirkung, wenn sie bis zu 70° erwärmt wird. Die Angabe, dass vermittelst dieser Substanz der Milchzucker in Milchsäure umgeändert werde, und diese sich mit dem Käsestoff verbinde, scheint sich nicht zu bestätigen; in derselben Zeit, in welcher eine bestimmte Menge von dem wässerigen Auszug des Labmagens viel Milch zum Gerinnen brachte, änderte dieselbe Menge nicht so viel Milchzucker, welcher in Wasser in demselben Verhältniss, wie er in der Milch enthalten ist, aufgelöst war, in Milchsäure um, dass dadurch das blaue Lackmuspapier geröthet worden wäre. Durch getrockneten Labmagen, welchen der Verfasser hier käuflich erhielt, und dessen innerer Theil stark abgeschabt worden war, wurde er darauf geführt, auch andere Theile des thierischen Körpers, als die Schleimhaut des Labmagens, zu untersuchen. Von einem frisch geschlachteten Kalbe bewirkten die innere Haut des Magens, das Epithelium nämlich und das Bindegewebe, das Bindegewebe für sich, das Peritonäum, welches vom Magen getrennt wurde, und das Peritonäum, welches die Harnblase umkleidet, in warme Milch gelegt, die Gerinnung derselben fast gleich schnell, während die innere Haut der Blase unwirksam war. Milch gerann mit der Haube und dem Labmagen eines anderen Kalbes fast in derselben Zeit, mit dem Duodenum, dem Blinddarm und dem Rectum desselben etwas langsamer, aber ebenso vollständig, mit den Theilen des Peritonäums, welche den Magen, Blinddarm und die Blase überziehen und das Netz bilden, wenn nicht so schnell, doch ebenso vollständig und auf dieselbe Weise wie vermittelst des Labmagens; blosse Milch hatte sich in derselben Zeit und unter denselben Umständen nicht verändert. Milch, mit einer Falte des Labmagens eines frisch geschlachteten alten Ochsen warm gestellt, gerann nach 1 Stunde, mit dem Netzmagen, dem Dünndarm, dem Dickdarm, Blättermagen, Panzen, dem Oesophagus und dem Peritonäum des Magens erst nach 8 Stunden.

In einer Flüssigkeit, in welcher sich Hefe (Gährungspilze) bildet, war stets Zucker vorhanden, und ein Zusatz von Zucker zu verschiedenen Flüssigkeiten bewirkte die Bildung derselben. Stellt man einen Theil

eines Mehlauszuges für sich hin und versetzt einen anderen Theil mit Zucker, so bemerkt man in diesem nach einigen Tagen die reichlichste Hefebildung, in jenem entweder gar keine oder nur eine sehr geringe nach dem Zuckergehalt desselben. Stellt man reine Molken hin und Molken mit Zucker versetzt, so bilden sich in jener eine eigenthümliche Art von Pilz, der Milchpilz, von dem die Wirkung, welche er etwa auf die Flüssigkeit ausüben kann, unbekannt ist, in dieser der Gährungspilz in grosser Menge, so dass die Gährung sehr bald beginnt. Der Milchpilz bildet sich aus in offenen Gefässen; war ein Kolben oder eine Retorte halb mit Milch gefüllt, dann mit doppeltem Löschpapier zugebunden, so setzt sich das Fett als eine dünne Schicht ab; wenn der Käsestoff abgeschieden ist, ist dieser von der Fettschicht durch eine klare Molkenschicht getrennt, während der Milchpilz in der zusammenhängenden Schicht des Rahmes ein Netzwerk bildet.

Milch in einem Gefäss, welches in einem leicht zuzuschmelzenden Rohr endigte, zur Hälfte damit gefüllt und dann zugeschmolzen wurde, ohne aufgekocht zu sein und ohne dass das Gefäss erwärmt wurde, koagulirte am dritten Tage; eine andere Menge Milch, in einem Rohr auf ähnliche Weise behandelt, war nach 10 Tagen nicht koagulirt. Milch in einem Gefäss, welches bis an die Spitze damit gefüllt war, koagulirte nach 14 Tagen.

Das Koagulum in verschlossenen und erhitzten Gefässen bestand unter dem Mikroskop untersucht aus zusammengeballten Milchkügelchen, die sich durch Schütteln leicht voneinander trennten. Die Milch schmeckte nicht im Mindesten und reagirte gegen das empfindlichste Lackmuspapier kaum sauer. Von Pilzen und Vibrionen war keine Spur darin zu entdecken. In einem Rohr, worin nur ein Sechstel des Raumes an Milch eingefüllt wurde, hatten sich die Milchkügelchen vollständig an die Oberfläche begeben, die Flüssigkeit schied sich unten ab, eine Koagulation war nicht erfolgt.

Sind die günstigen Bedingungen für eine rasche Entwickelung des Hefepilzes, nämlich eine gewisse Zusammensetzung der Flüssigkeit und eine bestimmte Temperatur, vorhanden, so entwickelt er sich leicht (Oberhefe), und unterm Mikroskop erkennt man deutlich eine dünne Haut, einen körnigen Inhalt und in der Mitte oder an einzelnen Stellen eine farblose Flüssigkeit; unter dem Mikroskop gequetscht, wird die Haut zersprengt, und der körnige Inhalt tritt heraus. Bei einer langsamen Entwickelung (Bildung von Unterhefe) sind die Wände des Pilzes dicker und der ganze Inhalt körnig, wie man dieses am besten mit Jod nachweisen kann. Stellt man Oberhefe mit Würze bei der Temperatur, die für die Entwickelung der Unterhefe die günstigste ist, und die Hefe, welche man dadurch erhält, wieder mit Würze hin und wiederholt dieses

10 bis 12 Mal, so erhält man zuletzt Unterhefe. Ober- und Unterhefe werden sowohl in Berlin als Bayern nach den Angaben der Brauer zum Brotbacken verwendet.

In einigen Flüssigkeiten, z. B. im wässerigen Auszug von ausgepressten Oelsamen, von den meisten grünen Pflanzentheilen, von gekochten animalischen Substanzen, bildet sich nach einigen Tagen ein bedeutender Bodensatz, den man für ein Zersetzungsprodukt der in der Flüssigkeit aufgelösten Substanzen vermittelst der Luft halten könnte; unter dem Mikroskop sieht man jedoch leicht, dass er aus lebenden und abgestorbenen organischen Wesen besteht, aus Vibrionen. Diese kommen im Darmkanal sowohl des Menschen als der Thiere sehr häufig vor und finden sich in grosser Menge in den Exkrementen, so dass sie sich im Darmkanal bilden und vermehren. Dasselbe war der Fall mit den Gährungspilzen bei Kaninchen. Der Verfasser hat lange Zeit Kaninchen mit Kohl gefüttert, in welchem sich, wenn er der Luft überlassen wurde, nur Vibrionen bildeten, im Darmkanal fand er jedoch stets Gährungspilze, und zwar nicht allein im Dünn- sondern auch im Dickdarm und in den Faeces. Dass neben dem Verdauungsprozess Bildungen organischer Wesen und chemische Prozesse im Darmkanal auf dieselbe Weise stattfinden, wie unter denselben Umständen ausserhalb, scheint ganz nothwendig zu sein, so dass, wenn wir im Darmkanal Gährungspilze (Hefe), Zucker und Kohlensäure finden, wir auch berechtigt sind, anzunehmen, dass darin ein Gährungsprozess stattfinde, sowie, wenn Chevreul darin Grubengas findet, wir mit Recht annehmen, dass dann derselbe Prozess vor sich gegangen sei, als wenn vegetabilische Substanzen unter Wasser sich zerlegen. Diese Prozesse kommen nicht stets vor, sondern nur wenn die nöthigen Bedingungen erfüllt sind, so konnte der Verfasser im Darmkanal eines Kalbes weder Vibrionen noch Pilze entdecken. Dass man Alkohol werde nachweisen können, ist bei der geringen Quantität, die sich davon bilden mag, und bei der Geschwindigkeit, womit er aufgesogen wird, nicht zu erwarten. Einen Alkoholgehalt nachzuweisen, gelingt dagegen stets, wenn man faulende zuckerhaltige Substanzen der Destillation unterwirft, z. B. faulende Aepfel; soweit wie die Fäulniss aber in diese eingedrungen ist, kann man auch den Thallus von Pilzen verfolgen, während man bei der Trockenfäule der Kartoffeln, die keinen oder nur wenigen Zucker enthalten, obgleich der Thallus des Pilzes auch überall zwischen die Zellen der faulenden Theile eindringt, keinen Alkohol nachweisen kann.

Dass der Zucker, in welchen der Rohrzucker sich vermittelst der Flüssigkeit, die bei der Hefe ist, umändert, kein Traubenzucker ist, sondern eine besondere Zuckerart, hat sich auch aus den Untersuchungen von Ventzke ergeben. Er ist identisch mit dem unkrystallisirbaren

Zucker, der sich im ausgepressten Traubensaft findet, und dreht die Ebene des polarisirten Lichts links, und zwar verhält sich sein Drehungsvermögen zu dem des Rohrzuckers nach rechts wie 1 : 3. Kocht man eine Auflösung von Rohrzucker mit Weinsteinsäure, und zwar nur mit $\frac{1}{10}$ pCt. vom Gewicht des Rohrzuckers einige Stunden, so ändert er sich in diesen Zucker um. Dieser Zucker selbst aber verändert sich durch Kochen mit Weinsteinsäure nicht weiter, so dass man ihn rein erhält, wenn man die Weinsteinsäure durch eine Base wegnimmt. In diese Zuckerart ändert sich der Rohrzucker schon um, wenn man eine Auflösung desselben mit einer geringen Menge Weinsteinsäure, Oxalsäure oder Schwefelsäure eine Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Die Schwefelsäure muss man verdünnt zusetzen, denn wenn eine Temperaturerhöhung stattfindet oder wenn man die Flüssigkeit kocht, so geht diese Zuckerart schnell in Traubenzucker über.

63.

Krystallform

des traubensauren Natronammoniaks und der oxalsauren Doppelsalze.

Berl. Akad. Ber. 1842, S. 246.

In einer früheren Abhandlung hat Mitscherlich schon angeführt, dass das weinsteinsaure Kalinatron, $\dot{K}\bar{T} + \dot{Na}\,\bar{T} + 8\dot{\not{H}}$, das weinsteinsaure Ammoniaknatron, $\not{N}\not{H}^3\,\not{H}\bar{T} + \dot{Na}\,\bar{T} + 8\dot{\not{H}}$, und das traubensaure Ammoniaknatron, $\not{N}\not{H}^3\,\dot{\not{H}}\bar{U} + \dot{Na}\,\bar{U} + 8\not{H}$, dieselbe Krystallform haben. Das spezifische Gewicht des ersten Salzes beträgt 1,74, das des zweiten 1,58, das des dritten gleichfalls 1,58, so dass also nicht allein bei diesen beiden letzten isomerischen Verbindungen die relative Lage der Atome, sondern auch die Entfernung dieselbe ist. Aus einer konzentrirten Auflösung von traubensaurem Natron und traubensaurem Kali, und zwar wenn er letzteres im Ueberschuss anwandte, erhielt er gleichfalls ein Doppelsalz, welches aus gleichen Atomen beider Substanzen besteht, aber eine verschiedene Krystallform von dem entsprechenden weinsteinsauren Salze hat. In einer früheren Abhandlung und in seinem Lehrbuche hat er schon erwähnt, dass die sechs Doppelsalze, welche die oxalsaure Thonerde, das oxalsaure Eisenoxyd und Chromoxyd mit dem oxalsauren Kali und Ammoniak bilden, dieselbe Krystallform haben, sowie die drei, die sie mit oxalsaurem Natron bilden, untereinander isomorph sind. Lässt man eine Auflösung von oxalsaurem Chromoxydkali und Chromoxydnatron krystallisiren, so erhält man eine Verbindung, die in Oktaëdern krystallisirt. Dasselbe findet statt, wenn man statt der Chromsalze die Eisenoxydsalze anwendet. . . .

64.

Vervollkommnungen

zu der von Marsh angewendeten Methode, Arsenik zu entdecken.

(Die Abhandlung wurde als Gutachten der wissenschaftlichen Deputation für Medizinalwesen übergeben.)

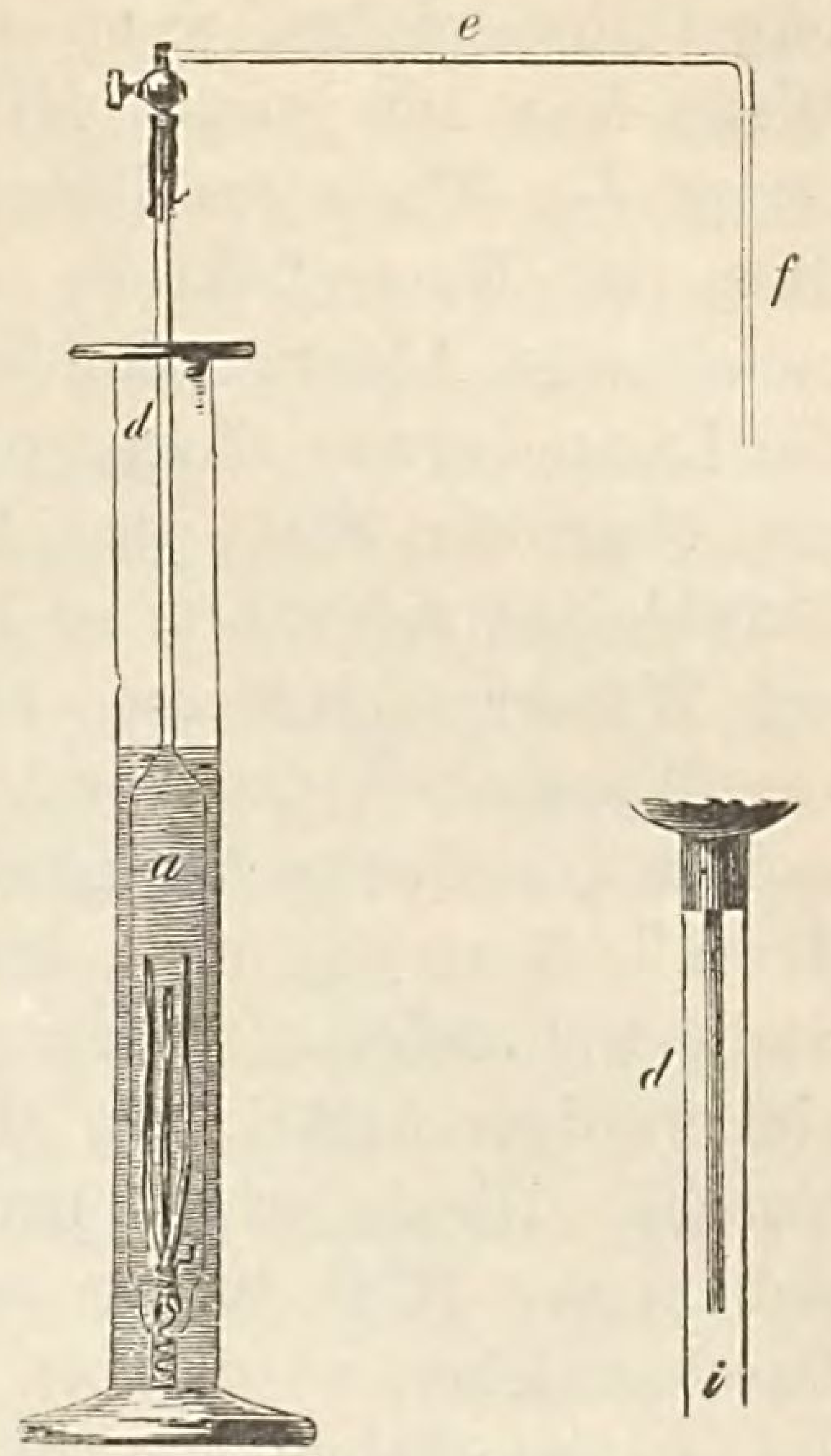
Medicin. Zeitung, Berlin 1843, No. 1.

Das Verfahren von Marsh beruht darauf, dass, wenn in irgend einer Flüssigkeit arsenichte Säure oder Arseniksäure, und etwas überschüssige Schwefelsäure oder Salzsäure enthalten ist, und man Zink in die Flüssigkeit bringt, stets ein Theil des Arseniks sich mit einem Theile des Wasserstoffs des durch das Zink zersetzten Wassers verbindet, so dass dem entweichenden Wasserstoffgase etwas Arsenikwasserstoffgas beigemengt ist, welches, wenn es erhitzt wird, sich in Arsenik und Wasserstoff zerlegt. Marsh lässt das Gasgemenge aus einem Rohr ausströmen, entzündet es und hält gegen die Flamme ein Porzellanschälchen; dadurch wird das Gemenge erkaltet, und es setzt sich Arsenik daran an, indem in der Flamme durch die hohe Temperatur derselben das Arsenikwasserstoffgas zerlegt wird, zum Theil auch, indem der Wasserstoff zuerst sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, in beiden Fällen also Arsenik ausgeschieden wird. Diese Methode ist so verbessert worden, dass man das Gasgemenge, so wie dieses Berzelius schon früher bei der Untersuchung des Wasserstoffgases auf Arsenik zu thun pflegte, durch ein Glasrohr, welches man an einer Stelle bis zur Rothglühhitze erhitzt, leitet. Durch die hohe Temperatur wird der Arsenikwasserstoff im Rohre zerlegt, und gleich hinter der glühenden Stelle setzt sich Arsenik metallisch im Rohre an. Wenn man das Gasgemenge sehr langsam durch das Rohr strömen lässt, so wird alles Arsenikwasserstoffgas zerlegt, und was man von der zu der Flüssigkeit zugesetzten arsenichten Säure nicht als Arsenik erhält, ist entweder noch in der zurückbleibenden Flüssigkeit enthalten, und kann durch eine fortgesetzte Operation noch gewonnen werden, oder ist vom Zink als Metall niedergeschlagen worden. Die wissenschaftliche Deputation hat bei ihren Versuchen stets mehr als die Hälfte des zugesetzten Arseniks erhalten und ein Milliontel mit Sicherheit nachweisen können. Der Apparat von Marsh besteht aus einem gebogenen Glasrohre von etwas weniger als ein Zoll Durchmesser; der kleinere Schenkel ist mit einem Kork verschlossen, worin ein mit einem Hahn versehenes Rohr luftdicht eingepasst wird, welches sich in eine feine Spitze endigt; unten am Kork hängt man vermittelst eines Draths eine Zinkplatte auf. Von der zu untersuchenden Flüssigkeit wird, indem man den Hahn öffnet, so viel

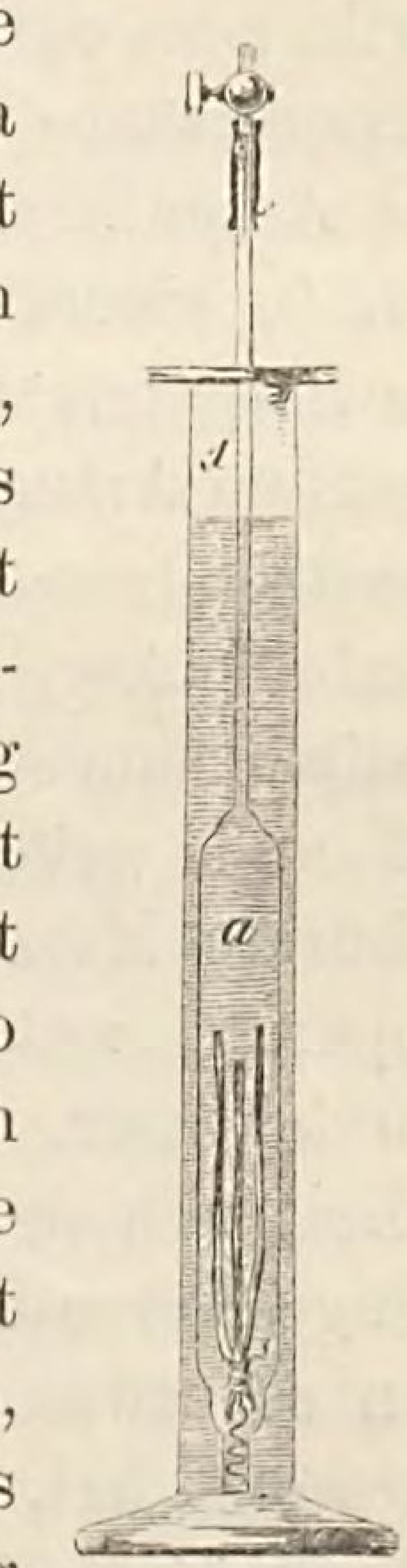
rasch in den längeren offenen Schenkel gegossen, bis sie fast den Kork erreicht. Der Hahn wird sogleich verschlossen, und das Zink zersetzt nur so lange das Wasser, als es damit in Berührung bleibt, so dass der Raum zwischen dem Kork und dem untersten Theile des Zinks sich mit Wasserstoffgas füllt, und die Flüssigkeit in dem anderen Schenkel des Apparats in die Höhe steigt; öffnet man darauf den Hahn, so drückt diese auf das Gas und treibt es aus der Spitze heraus; das Gas entzündet man sogleich. Hält man nun in die Flamme eine kalte Porzellanplatte, so bildet sich darauf sogleich ein schwarzer metallischer Fleck. Da es sich späterhin ergab, dass Antimon dieselben Erscheinungen hervorbringt wie Arsenik, so schlug Marsh vor, in einer Entfernung von einem Zoll kurze Zeit eine Porzellanschale, woran ein Wassertropfen hängt, mit dem Tropfen der Flamme zugekehrt zu halten. Ist Arsenik vorhanden, so oxydirt es sich zu arsenichter Säure und löst sich im Tropfen auf; Antimon dagegen zu Antimonoxyd, welches sich nicht auflöst. Zu dem Tropfen bringt man einen anderen einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxydammoniak, und erhält damit wenn arsenichte Säure sich gebildet hat, einen gelben Niederschlag; glaubt man auf diese Weise keine hinreichende Sicherheit zu erhalten, so hält man ein inwendig mit Wasser benetztes Glasrohr so über der Flamme, dass die Verbrennungsprodukte in die Röhre einströmen können und man auf diese Weise eine grössere Menge arsenichter Säure erhalten kann.

Obgleich dieses von Marsh vorgeschlagene Verfahren wegen der grossen Leichtigkeit, womit man sich durch dasselbe sogleich von der Anwesenheit des Arseniks überzeugen kann, den früheren Methoden bei Weitem vorzuziehen ist, so erhält man dadurch jedoch nur so kleine unwägbare Mengen, dass leicht eine Täuschung möglich ist. Da ausserdem es sich durch die Erfahrung herausgestellt hat, dass dieser Apparat, selbst in den Händen der geübtesten Experimentatoren zu unrichtigen Schlüssen Veranlassung gegeben hat, so glaubt die wissenschaftliche Deputation, dass er in seiner ursprünglichen Form bei Kriminalfällen nicht anwendbar sei, und dass der Apparat und das Verfahren so modifizirt werden müsse, dass man hinreichende Mengen Arsenik erhält, nicht allein, um damit die übrigen üblichen Versuche anzustellen, sondern auch noch so viel und in einer solchen Form, dass sie von Anderen wiederholt werden können. Der Apparat, den die wissenschaftliche Deputation dafür in Vorschlag bringt, ist sehr einfach, leicht zu gebrauchen, wenig kostbar und auch noch zu anderen Zwecken zu verwenden.

Das Glasrohr a hat einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ Zoll und ist 10 Zoll lang; das engere Rohr d hat einen Durchmesser von 2 Linien und ist gleichfalls 10 Zoll lang; der untere Theil des Rohrs a ist so zusammengezogen, dass die Oeffnung desselben nur $\frac{1}{2}$ Zoll beträgt; er muss etwas



stark im Glase sein, damit er nicht leicht zerbricht. Durch diese Oeffnung werden Zinkstäbe, die man mit einem Kupfer- oder Messingdrahte unten umwickelt, hineingeschoben; den Kupferdraht windet man zuletzt zu einer Spirale, die gegen die Wände des Glasrohrs so stark federt, dass das Zink nicht herausfällt. Das Glasrohr d verbindet man vermittelst eines Kautschukrohrs mit einem messingenen Rohr, das mit einem Hahn versehen ist. Ein Theil, i, dieses Rohrs geht in das Glasrohr d hinein, damit dieser Theil des Apparats bei der Beweglichkeit des Kautschukrohrs eine gewisse Festigkeit erhält. Dicht am Hahn ist das Rohr genau so dick wie das Glasrohr, damit das Kautschukrohr gut luftdicht schliesst; auf der anderen Seite des Hahns ist das Rohr rechtwinklig gebogen, das Ende desselben wird mit einem horizontalen, 8 Zoll langen Glasrohre, e, und dieses mit einem anderen, f, unter einem rechten Winkel gebogenen, vermittelst Kautschukröhren verbunden; das horizontale Rohr ruht auf einem Ringe über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, und das offene Ende des gebogenen Rohrs f geht unter Wasser. Das Rohr a stellt man in einen Cylinder, der etwas weniger als doppelt so hoch wie das Rohr ist, und giesst, indem man den Hahn öffnet, ehe man das Rohr e mit dem Hahn verbindet, so viel von der zu untersuchenden Flüssigkeit hinein, bis sie etwas in das enge Rohr d hineinsteigt; dann verschliesst man den Hahn und verbindet die einzelnen Theile miteinander. So lange die Flüssigkeit mit dem Zink in Berührung ist, entwickelt sich Wasserstoffgas, welches die Flüssigkeit aus dem Rohr in den Cylinder in die Höhe drückt. Hat sich Schaum gebildet, was fast immer der Fall ist, so wartet man so lange, bis er zusammengefallen ist; auch indem man das Rohr hin und her bewegt, wodurch die Zinkstücke gegen den Schaum schlagen, kann man ihn leicht fortschaffen. Das Rohr erhitzt man zuerst bis zum Glühen, dann öffnet man den Hahn, jedoch nur um so viel, dass eine Blase langsam nach der anderen von der Oeffnung des Rohrs f sich entwickelt. Beschleunigt man die Entwickelung, so wird man sogleich bemerken, dass Arsenik mechanisch mit fortgerissen



wird. Wenn die Flüssigkeit, oder auch etwa gebildeter Schaum wieder bis an das enge Rohr gestiegen ist, verschliesst man den Hahn und öffnet ihn wieder, wenn sich die gehörige Menge Gas gebildet hat. Wenn man zum ersten Male das Gas durchströmen lässt, erhitzt man zuerst den Theil des Rohrs, der dem Hahn am nächsten ist, doch so, dass das Kautschukrohr nicht dadurch leidet; und wenn sich der metallische Absatz gebildet hat, so erhitzt man diesen, indem man die Lampe etwas rückt, bis zum Glühen, und fährt so fort, bis man ihn über die Mitte des Rohres getrieben hat. Hat man mit dem Durchleiten aufgehört, so ist das Rohr mit Wasserstoffgas angefüllt und mit Wasser abgesperrt, und man kann alsdann in einer Atmosphäre von Wasserstoff den Absatz einer wiederholten Sublimation unterwerfen und sich vorläufig überzeugen, dass man mit Arsenik zu thun, denn Arsenik lässt sich ohne Rückstand und ohne Verminderung von einer Stelle zur anderen treiben, was beim Antimon nicht der Fall ist, das viel weniger flüchtig ist. Das Rohr wird alsdann mit einem neuen vertauscht. Dieses erhitzt man etwas vor der Mitte, so dass der Absatz sich in der Mitte bildet, und wenn, nachdem man etwa zweimal das Durchstreichen wiederholt, eine gehörige Menge Arsenik sich abgesetzt hat, so unterbricht man die Operation, knüpft das Rohr los, und bricht es sehr nahe an der Stelle, wo das Arsenik sich angesetzt hat, indem man es dort mit einer Feile eingeschnitten hat, ab; mit diesem Ende stellt man es in ein Reagensgläschen, worin man ein wenig rauchende Salpetersäure gegossen hat. Nachdem durch Unterstützung von Wärme das Arsenik sich zu Arseniksäure oxydirt hat, so lässt man die Flüssigkeit in einem grossen Uhrglase auf dem Wasserbade verdampfen, um die Salpetersäure zu verjagen, und versetzt sie darauf mit sehr verdünntem Ammoniak, bis sie fast neutral geworden ist; erhält man beim Zusetzen von neutralem salpetersauren Silberoxyd einen ziegelrothen Niederschlag, so ist in der Flüssigkeit Arseniksäure vorhanden, denn Antimonsäure oder Antimonoxyd lösen sich nicht in der Flüssigkeit auf und geben keinen solchen Niederschlag. Hat sich wieder eine gehörige Masse Gas entwickelt, so befestigt man das dritte Rohr am Apparat, welches denselben äusseren, aber einen grösseren inneren Durchmesser, von $2\frac{1}{2}$ Linien nämlich, hat, und erhitzt es, so dass etwa 3 Zoll von dem Ende der Anflug sich bildet. Wenn sich eine gehörige Menge Arsenik angesetzt hat, so nimmt man es ab und erhitzt es, indem man es etwas geneigt hält, und zwar die Stelle, wo sich das Arsenik angesetzt hat, nach unten gekehrt, mit einer einfachen Spirituslampe bis zur Rothglühhitze, und rückt sie allmählich in die Flamme. Durch den Luftzug, der auf diese Weise im Rohr erzeugt wird, verbrennt das Arsenik zu arsenichter Säure und setzt sich oberhalb der erhitzten

Stelle als weisser krystallinischer Anflug an. Entzieht sich etwas Arsenik der Verbrennung, was bei einem vorsichtigen Heizen jedoch nicht der Fall ist, so erhitzt man die Stelle, wo es sich abgelagert hat. Der weisse Anflug muss sich von einer Stelle zur anderen, ohne vorher zu schmelzen, sublimiren lassen. Wenn dieses sehr langsam geschieht, so muss man mit der Lupe erkennen können, dass er aus Krystallen besteht, aus deren Dimensionen, da sie wie Körner erscheinen, man schliessen kann, dass sie Oktaëder sind, in welcher Form die arsenichte Säure gewöhnlich krystallisirt. Man bricht das Rohr nahe an der Stelle, wo der Anflug sich angesetzt hat, ab, und stellt es in ein Reagensglas, auf dessen Boden sich etwas konzentrirte Salzsäure befindet, worin derselbe schnell und vollständig, wenn er damit gekocht wird, sich auflöst, und dazu fügt man alsdann eine Auflösung von Schwefelwasserstoff in Wasser, welche einen gelben Niederschlag hervorbringt.

Sehr zweckmässig ist es, wenn noch zwei Glasröhren auf dieselbe Weise mit einem Arsenikanflug versehen werden, und diese, so wie die erste, an beiden Enden über einer Spirituslampe ausgezogen, und zugeschmolzen werden; auf jeden Fall muss dieses mit der ersten geschehen und sie sodann zu den Akten gelegt werden.

Wird es späterhin für nothwendig erachtet, dass man sich von der Richtigkeit der Untersuchung überzeuge, so bricht man die Enden eines Rohrs ab und bringt es auf gewöhnliche Weise in den Apparat, entwickelt mit Zink und Schwefelsäure so lange Wasserstoffgas, bis das Rohr damit gefüllt ist, versucht das Metall von einer Stelle zur anderen zu sublimiren, und stellt die eben erwähnten anderen Versuche damit an.

Die Kommission des französischen Instituts giebt zur Entwickelung des Gasgemenges einer Entbindungsflasche den Vorzug, welche denen, welcher man sich hier zur Entwickelung von Wasserstoff gewöhnlich zu bedienen pflegt, ähnlich, aber weniger zweckmässig ist; das Rohr, woraus das Gasgemenge entweicht, verbindet sie mit einem Rohre mit Asbest, damit mit den Gasen nichts Festes oder Flüssiges übergerissen werde, und dieses mit dem engen Rohre vermittelst Korke. Dieser Apparat hat den Nachtheil, dass man die Operation nicht willkürlich leiten und unterbrechen kann, dass er vielen schädlichen Raum hat, und wenn Schaumbildung eintreten sollte, gar nicht anwendbar ist.

Ob die Schwefelsäure und das Zink, welche man zur Untersuchung anwendet, ganz frei von Arsenik sind, ermittelt man, indem man Zink und die mit Wasser verdünnte Schwefelsäure entweder in denselben Apparat, oder in einen gewöhnlichen Wasserstoffentwickelungsapparat hineinbringt und durch ein Rohr, welches man an einer Stelle in Rothglühhitze erhält, viel mehr Wasserstoff hindurchgehen lässt, als bei der Untersuchung selbst entwickelt wird. In destillirter Schwefelsäure,

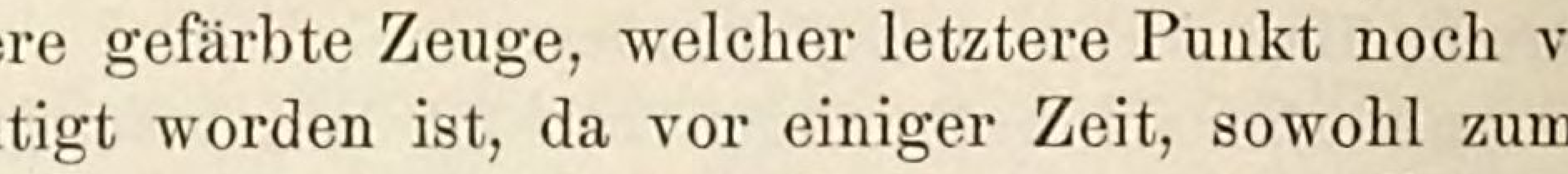
welche man zu diesem Versuche anwenden muss, hat die wissenschaftliche Deputation keinen Arsenik finden können; auch im schlesischen Zink kommt selten Arsenik vor, so dass man leicht ein Stückchen Zink erhalten kann, das arsenikfrei ist. Sollte man kein arsenikfreies Zink erhalten können, so muss man reines Zinkoxyd mit Kohle in einer Retorte erhitzen, wodurch es reduzirt und das Zink überdestillirt wird, woraus man sich Stangen giesst.

Filtrirt man, so muss das Papier, welches man dazu anwendet, und das mit Smalte, welche arseniksaures Kali enthält, gefärbt worden sein kann, auf Arsenik geprüft werden. Ebenso müssen die Glas- oder Porzellangefässe auf dieselbe Weise, wie bei der Untersuchung selbst, mit denselben Flüssigkeiten in derselben Verdünnung und bei derselben Temperatur behandelt und dann diese auf Arsenik geprüft werden.

Wenn Farben oder gefärbte Gegenstände auf ihren Arsenikgehalt zu prüfen sind, so kocht man sie mit verdünnter Schwefelsäure und bringt sie in den Apparat; dahin gehören Anstrichfarben, wozu Scheelsches Grün, Schweinfurter Grün und andere arsenikhaltige Verbindungen verwendet werden, oder gefärbte Tapeten, Spielzeuge und ganz insbesondere gefärbte Zeuge, welcher letztere Punkt noch viel zu wenig berücksichtigt worden ist, da vor einiger Zeit, sowohl zum Färben der Garne und Zeuge, als auch zum Bedrucken, Arsenikverbindungen in nicht unbedeutender Menge verwendet worden sind, so dass sogar Kleidungsstücke, die in unmittelbare Berührung mit dem Körper kommen, mit solchen giftigen Substanzen gefärbt worden waren.

Bei Vergiftungen und Vergiftungsversuchen an Menschen sind noch einige besondere Bemerkungen zu machen.

Da fast in allen Fällen arsenichte Säure das Vergiftungsmittel ist, so gelingt es manchmal, noch ganze Stücke davon zu erlangen. Die Ueberreste von Speisen und Getränken, welche verdächtig sind, und das Ausgebrochene versetzt man, wenn sie nicht flüssig genug sind, mit Wasser und rührt sie langsam so lange um, bis sich die schweren Theile auf dem Boden abgesetzt haben. Diese reinigt man durch Abschlämmen mit kaltem Wasser. Einen Theil davon löst man in kochendem Wasser, einen anderen in Salzsäure und einen dritten in rauchender Salpeter-



säure auf und stellt damit die früher angeführten Versuche an; die gröbsten Bruchstücke schüttet man in ein an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr A, welches keinen viel grösseren Durchmesser haben darf als die Bruchstücke b, und darauf kleine Kohlensplitter c; mit einer

Spirituslampe erhitzt man zuerst die Kohlensplitter bis zum Glühen und rückt allmählich mit dem Heizen bis ans Ende des Glasrohrs vor; indem die arsenichte Säure über die glühenden Kohlen streicht, wird sie zu Arsenik reduzirt, welches sich an den oberen kalten Theil des Rohrs ansetzt; das Rohr muss ziemlich lang sein, damit man das Arsenik von einer Stelle zur anderen sublimiren kann. Zuweilen soll es gelingen, kleine Stücke arsenichter Säure im Magen zu entdecken, indem diese an einigen Stellen eine Entzündung hervorgebracht haben, und die Haut des Magens sich um sie herumgelegt hat. Kann man auf diese Weise kein Arsenik entdecken, so kocht man die verdächtigen Speisen und Getränke, das Ausgebrochene, den Inhalt des Magens und Darmkanals, und den Magen und Darmkanal, welche man in kleine Stücke zerschneidet, jedes für sich, mit Wasser, zu welchem man während des Kochens etwas verdünnte Schwefelsäure hinzusetzt, filtrirt und bringt jede Flüssigkeit für sich in den Apparat. Kann man Harn erhalten, so versetzt man diesen bloss mit Schwefelsäure und bringt ihn gleichfalls in den Apparat.

Ist die Vergiftung oder der Versuch dazu mit sehr kleinen Mengen arsenichter Säure vorgenommen, so ist hauptsächlich der Harn zu untersuchen. Diese Untersuchung hält die wissenschaftliche Deputation für besonders wichtig, weil solche Vergiftungen in neuerer Zeit vorgekommen und viele Personen so getödtet worden sind. Ist irgend ein Verdacht dazu vorhanden, so hat man nur den Harn der Person, bei welcher man eine Vergiftung vermuthet, mit etwas Schwefelsäure in den Apparat zu bringen, und man wird, wenn der Verdacht begründet sein sollte, wenigstens einen gelben Anflug erhalten, den man als Arsenik erkennen kann, zuweilen auch einen stärkeren Absatz. Die Vergiftung vermittelst Bleizucker, welcher dem Weine zugesetzt wurde, findet jetzt durchaus nicht mehr statt, weil man durch eine Untersuchung, die jeder Apotheker sogleich anstellen kann, diese Substanz augenblicklich zu erkennen im Stande ist, und jeder Verbrecher dieser Art seiner Strafe nicht entgeht. Ebenso darf man hoffen, dass durch dieses leichte Mittel, eine langsame Arsenikvergiftung zu entdecken, der Vergiftung durch Arsenik, die bei Weitem die häufigste ist, Schranken gesetzt werden. Die wissenschaftliche Deputation hat aus diesem Grunde und auch noch von einem medizinischen Gesichtspunkte aus über das Vorkommen des Arseniks im Harn besondere und wiederholte Versuche anzustellen für nöthig erachtet; sie hat Thieren, Kaninchen z. B., mit dem Futter sehr geringe Mengen von arsenichter Säure gegeben und in dem Harn den Arsenik nachweisen können, während in der Leber und anderen Organen, den Magen und Darmkanal ausgenommen, keine erkennbare Spur zu entdecken war.

Findet man nach den angegebenen Methoden kein Arsenik und ist eine Veranlassung zu einer weiteren Untersuchung vorhanden, so müssen auch andere Theile des Körpers, besonders das Blut, die mit Blut angefüllten Organe, die Leber, die Milz, und die Rückstände von der Auskochung mit verdünnnter Schwefelsäure einer besonderen Untersuchung unterworfen werden. Die festen Theile werden mit ungefähr einem Sechstel ihres Gewichts Schwefelsäure, das Blut mit einem Zwölftel in einer Retorte erwärmt, bis sie sich auflösen, und dann so stark erhitzt, bis sie verkohlt sind. Dann versetzt man den Rückstand mit ebenso viel Salpetersäure, als man Schwefelsäure angewandt hat, und erhitzt ihn so lange, bis alle Salpetersäure entfernt worden ist. Man zieht ihn darauf mit kochendem Wasser aus, filtrirt und bringt die Flüssigkeit in den Apparat. Diese von den Herren Danger und Flandin vorgeschlagene Methode ist der von Orfila empfohlenen wegen ihrer leichten Ausführbarkeit vorzuziehen.

Diese Verkohlung ist nicht allein nöthig, wenn die Arsenikverbindung in die Säftemasse übergegangen ist, worin sie, wie dieses bei anderen metallischen Verbindungen gleichfalls stattfindet, mit den organischen Verbindungen sich auf solche Weise vereinigt, dass sie sich gegen Reagentien ganz anders verhält, als wenn sie frei ist, sondern auch, wenn man eine Flüssigkeit zu untersuchen hat, worin Schwefelwasserstoff hineingeleitet worden war, oder wenn Nahrungsmittel genossen waren, durch deren Zersetzung Schwefelwasserstoff gebildet werden konnte, z. B. Kohl.

Obgleich bei dem Apparat und dem Verfahren, welche die wissenschaftliche Deputation vorgeschlagen hat, es sich kaum voraussehen lässt, wie ein Irrthum vorkommen könnte, so glaubt sie doch, dass, da der erste Toxikolog unserer Zeit bei der Anwendung des Marshschen Apparats Arsenik gefunden zu haben glaubte, wo keiner vorhanden war, und die Untersuchung über das Leben eines Menschen entscheiden kann, es zweckmässig sei, eine solche Untersuchung nur geübten Chemikern, die durch ähnliche Untersuchungen sich schon bewährt haben, anzuvertrauen, und dass die drei früher erwähnten Röhren nach solchen Untersuchungen der betreffenden Behörde zur letzten Prüfung einzusenden sein möchten.

Berlin, den 22. Juni 1842.

Königl. wissenschaftliche Deputation für das Medizinalwesen.

65.

Ueber ein Goniometer.

Abhandl. d. Königl. Akad. d. Wissensch., Berlin 1843, S. 189—197.

Das Goniometer, wovon ich hier die Beschreibung gebe, ist von mir seit 16 Jahren zur Messung von Krystallen angewandt worden; Herr G. Rose hat sich gleichfalls desselben zu seinen vielen Messungen bedient, und mehrere andere Krystallographen benutzen es. Da also die Einrichtung desselben sich durch den Gebrauch bewährt hat, so halte ich es nicht für unzweckmässig, jetzt sie ausführlich anzugeben; eine Zeichnung und Beschreibung desselben ist vor einiger Zeit von Becquerel*) und Dufrénoy**) erschienen.

Fast von allen etwas grösseren Krystallflächen, selbst wenn man durch Reflexion von denselben mit blossem Auge nur ein Bild eines Gegenstandes unterscheiden kann, erhält man, wenn man ein vergrösserndes Fernrohr anwendet, eine grosse Anzahl von Bildern, so dass also ein grösserer Krystall aus einer grossen Anzahl nebeneinander liegender einzelner Krystalle, deren gleiche Flächen nicht vollkommen in dieselbe Ebene fallen, besteht. Je kleiner eine Fläche ist, desto weniger störende Einflüsse haben in der Regel bei ihrer Bildung stattgefunden; das Bild, welches sie giebt, ist daher in der Regel um so schärfer, je kleiner sie ist, jedoch verträgt es wegen der geringen Menge Licht gar keine oder nur eine geringe Vergrösserung. Man muss daher, um das Bild zu betrachten, ein Rohr anwenden, wovon das Okular und Objektiv gleiche oder sehr nahe gleiche Brennweite, etwa von $1\frac{1}{4}$ rhein. Zoll oder 33 mm haben; ein sehr schönes Fernrohr dieser Art erhält man, wenn man die Linsen No. 1 und 2 eines Mikroskops von Schiek oder Plössl, die eine als Okular, die andere als Objektiv, dazu anwendet. Das Fadenkreuz muss man, um den Fehler der Parallaxe zu vermeiden, genau auf die Stelle bringen, wohin das von dem Objektiv gebildete Bild des Gegenstandes, welchen man zur Beobachtung wählt, fällt; man erreicht dieses, wenn man die Hülse, worin das Fadenkreuz befestigt ist, vermittelst eines hohlen Rohres so lange verschiebt, bis, wenn man das Bild durch das Okular betrachtet, es bei jeder Stellung des Auges auf derselben Stelle des Fadenkreuzes bleibt; wendet man das Auge rechts und erscheint das Fadenkreuz links vom Bilde, so steht es zwischen dem Okular und dem Bilde, erscheint es rechts, so steht es zwischen dem Objektiv und dem Bilde.

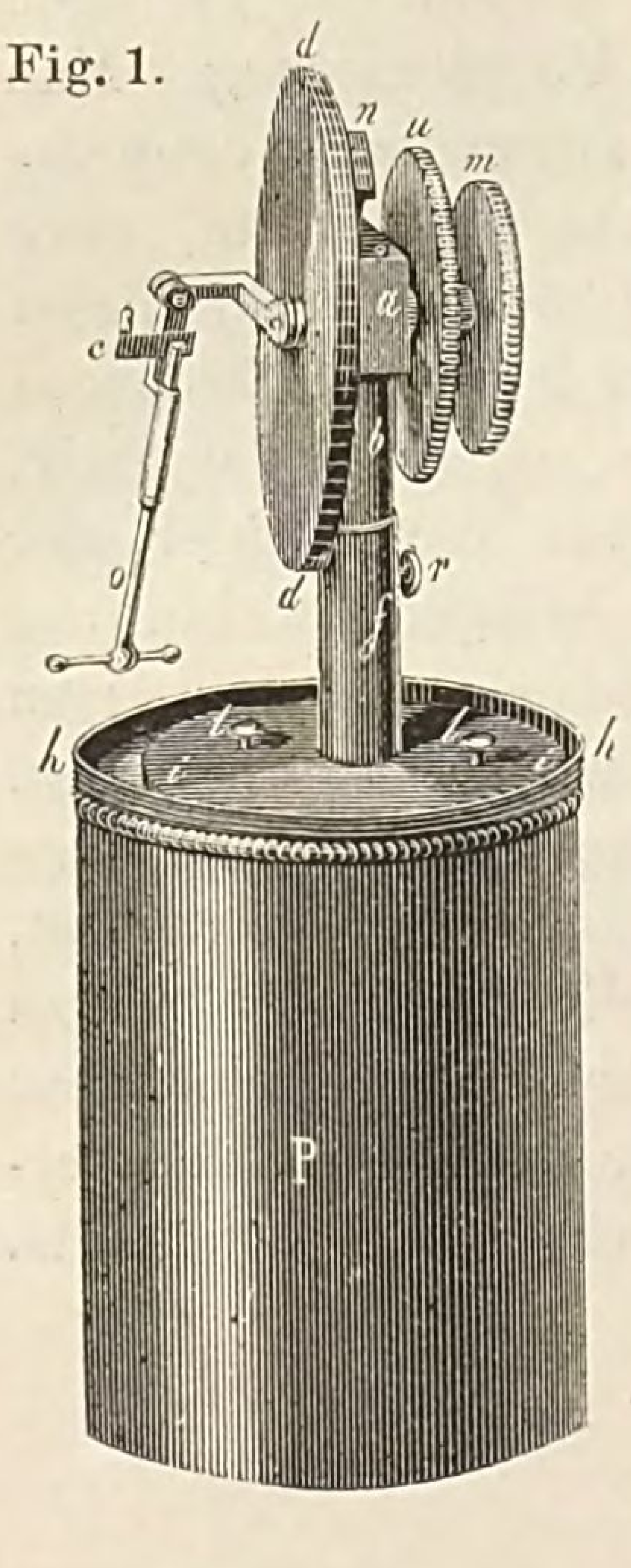
*) Becquerel traité de physique. T. I, p. 271.

**) Dufrénoy traité de minéralogie. T. I, p. 192.

Direkt kann man mit dem Nonius des Instruments eine halbe Minute ablesen und kleinere Werthe noch durch Abschätzung bestimmen. Diese Genauigkeit ist vollkommen hinreichend, denn höchst selten findet man Krystalle, wenn sie unter verschiedenen Umständen sich gebildet haben, welche nicht einen Unterschied von mehreren Minuten zeigen, so dass ich, ausgenommen bei der Bestimmung der Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme, nie Veranlassung gehabt habe, mich eines grossen Goniometers, das ich für diese Bestimmung habe anfertigen lassen und an welchem man bis auf zwei Sekunden die Winkel bestimmen kann, zu bedienen; selbst bei diesen Bestimmungen war ich, ausser beim Kalkspath und Quarz, gezwungen, die natürlichen Flächen durch Schleifen ebnen zu lassen, um bei einer zwanzigfachen Vergrösserung ein deutliches Bild zu erhalten. Durch die Einrichtung zur Einstellung der Kanten zweier Flächen, deren Neigung man messen will, kann man leicht eine solche Genauigkeit erreichen, dass, wenn man das Bild eines Gegenstandes, welcher 100 Fuss und darüber entfernt ist, beobachtet, der Fehler, welcher aus einer nicht zu vermeidenden unrichtigen Einstellung entstehen kann, weniger als $\frac{1}{10}$ Minute beträgt. Die Einrichtung dieses Goniometers ist demnach von der Art, dass es eine viel grössere Genauigkeit der Messung selbst zulässt, als man bei der Beschaffenheit der Krystalle erreichen kann.

Hier folgt eine genauere Beschreibung und Anleitung mit Zeichnung des Goniometers. (Siehe, wie angegeben, Abhandlungen der preussischen Akademie.)

Fig. 1.



Für gewöhnliche Bestimmungen, wenn man z. B. ermitteln will, ob man mit einem Körper zu thun hat, dessen Form schon bekannt ist, oder wenn man sich über die Lage der Flächen und ihr Verhältniss unterrichten will, wende ich ein Goniometer an, dessen Kreis $2\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser hat und dessen Nonius den Winkel bis auf 4 Minuten angiebt, welches ganz ähnlich dem Goniometer von Wollaston*) eingerichtet ist. An dem von Wollaston zuerst angegebenen konnte man auch nur 5 Minuten ablesen, und 4 bis 5 Minuten ist in der That die Genauigkeit, bis zu welcher man bei Beobachtungen mit dem blossen Auge damit gelangen kann. Um dieses Goniometer leicht transportiren zu können, insbesondere auf Reisen, kann es von dem hohlen

*) Vergl. Philosoph. Transactions of the Royal Society of London for 1809 und Gilb. Annal. XXXVII, 357.

Cylinder P abgeschroben werden, und wenn man die Schraube r löst und den Ständer b in die Hülse f etwas senkt, umgekehrt in den Cylinder P eingesteckt und durch die Schraube h fest und darin freistehend angeschroben werden. S. Fig. 1.

Zum Einstellen der Krystalle ist hier gleichfalls statt der von Wollaston angegebenen Einrichtung rco (Fig. 1), eine ähnliche aber viel einfachere wie die bei den grösseren Goniometern, sehr zweckmässig. Der Krystall wird zuerst an die kleine Fläche v der Platte v′ (Fig. 2) angeklebt; ist er z. B. ein Prisma, so legt man ihn auf einen ebenen Gegenstand und an denselben diese Fläche und klebt beide zusammen, so dass eine Fläche des Krystalls und die Fläche der Platte v′ in einer Ebene liegen. Die Platte steckt man alsdann in den Schlitz des Stieles o (Fig. 2 und 3), welcher an ein hohles Kugelsegment k befestigt ist, das sich zwischen zwei anderen Kugelsegmenten p und g (Fig. 3), die an der Achse des Kreises befestigt sind, befindet. Indem man den Stiel o in seiner Hülse t hin- und herschiebt und ein wenig um seine Achse dreht, kann man die Kante zweier Flächen in die Achse des Instruments, und indem man vermittelst der Stiele o und s das hohle Kugelsegment k bewegt, die Kante parallel mit der Achse des Instruments einstellen und zugleich so, dass der Nullpunkt des Nonius an einer beliebigen Stelle des Kreises, also bei 0° oder 180°, steht. Man bedarf also bei diesem Goniometer nur einer Hülse, welche den Nonius, und einer einzigen Achse y (Fig. 4), die den Kreis dd trägt. Um das Auge zu fixiren, bringt man das Bild des durch Reflexion vom Krystall beobachteten Gegenstandes mit dem Bilde desselben Gegenstandes, welches von einer Quecksilberfläche oder Glasplatte reflektirt wird, oder mit dem eines anderen

Fig. 2.

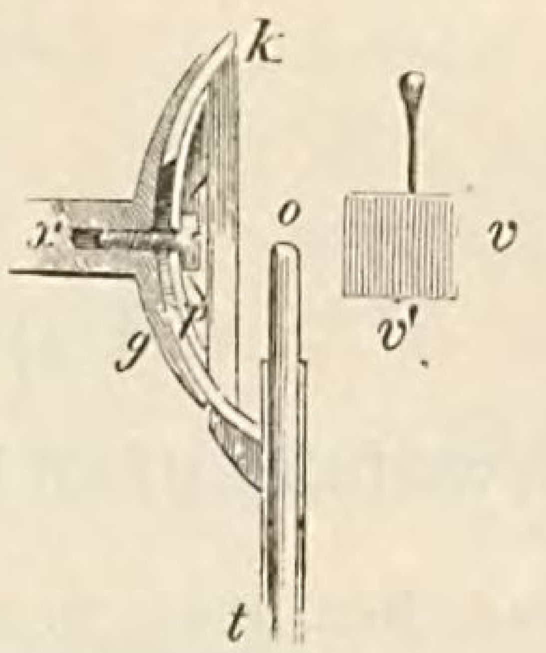


Fig. 3.

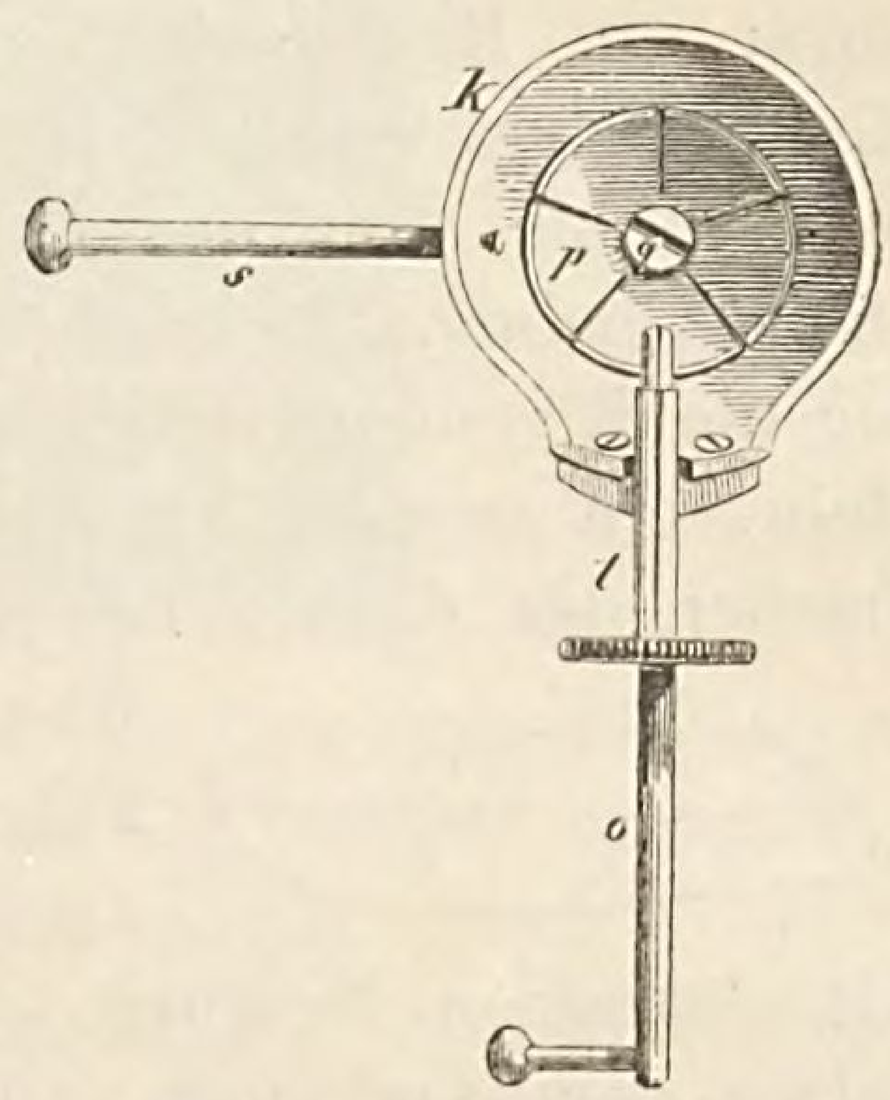
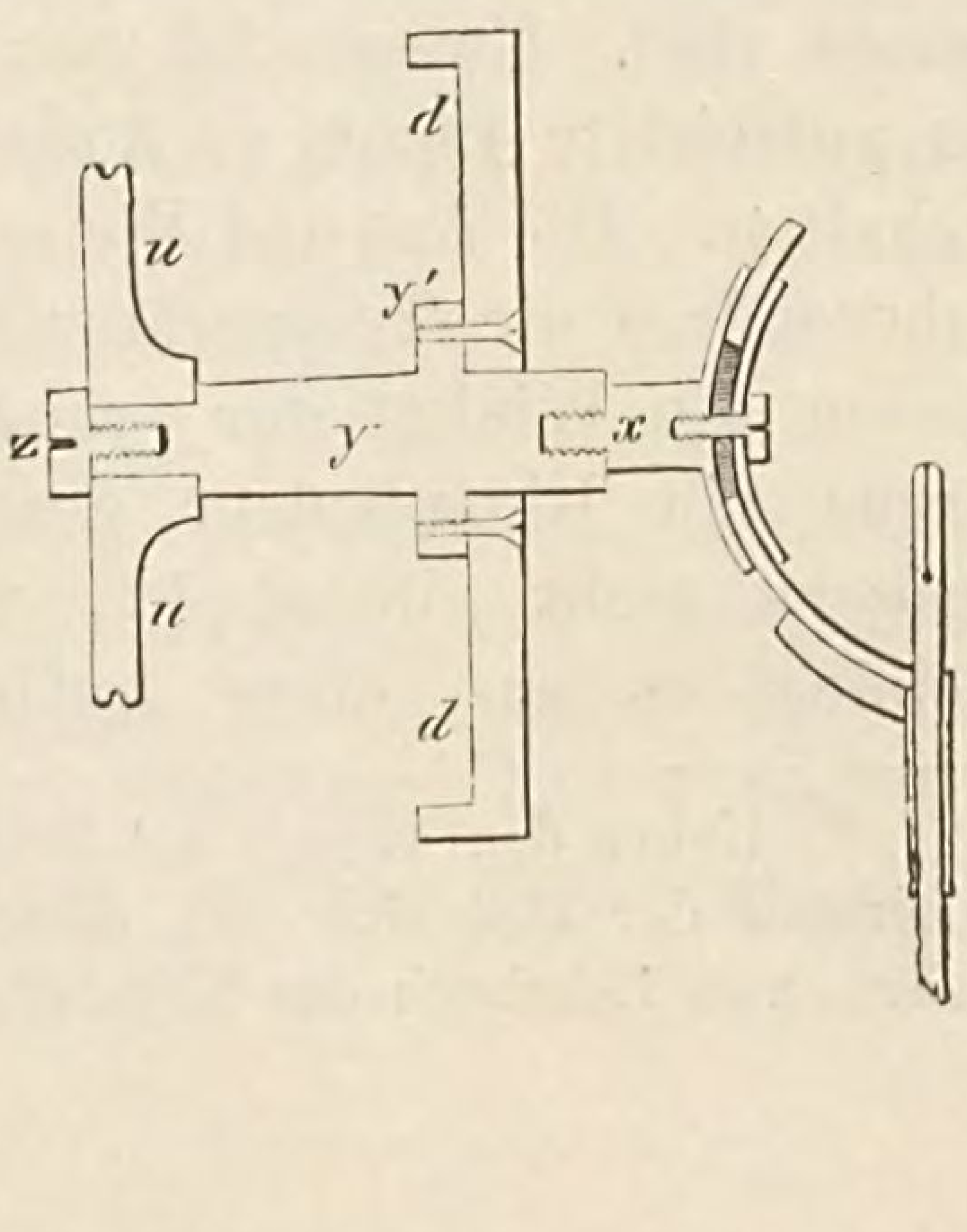


Fig. 4.



gleich weit entfernten Gegenstandes zum Decken. Durch diese gleiche Entfernung wird der aus dem Spielraum der Reflexion entspringende Fehler gänzlich beseitigt.*)

Für Bestimmungen, welche einen hohen Grad von Genauigkeit erfordern, z. B. Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme, sind diejenigen Apparate und Einrichtungen, die ich in früheren Abhandlungen angegeben habe, vorzuziehen.

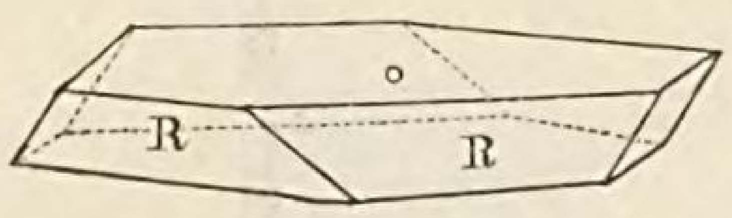
66.

Ueber die Krystallform

des schwefelsauren Kali und einiger schwefelsauren Doppelsalze.

Berl. Akad. Ber. 1843, S. 3—6; ausserdem veröffentlicht in Pogg. Ann. 58, 1843, S. 468; ein kurzer Auszug hierüber B. J. 1845, S. 189.

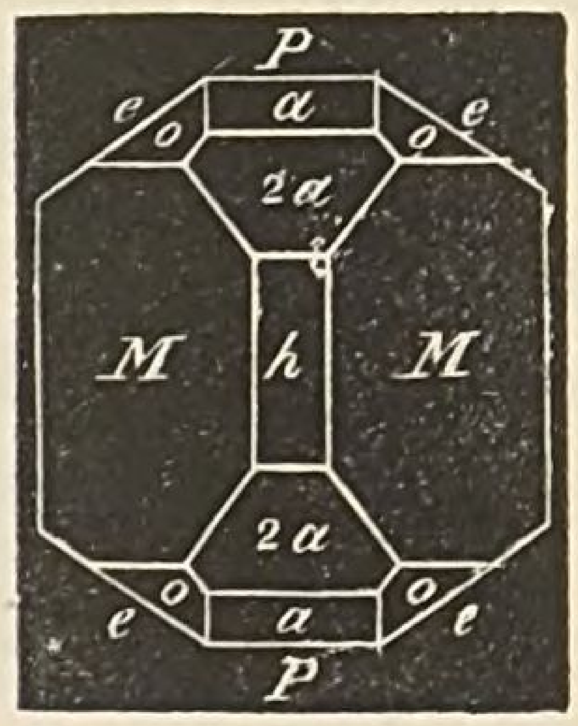
Mitscherlich zeigte Krystalle von schwefelsaurem Kali vor, deren Form ein Rhomboëder ist. Die Endfläche o, welche die Spitze des Rhomboëders ersetzt, ist bei diesen Krystallen sehr stark ausgebildet, so dass sie ganz das Aussehen der tafelförmigen Krystalle des Eisenglanzes haben. Bei den meisten derselben beobachtet man ausser dieser nur die Rhomboëderflächen, bei einigen, aber in der Regel nur sehr klein, ein zweites Rhomboëder von gleichem Werth, und zuweilen die Flächen des dazu gehörenden sechsseitigen Prismas. Die Neigung der

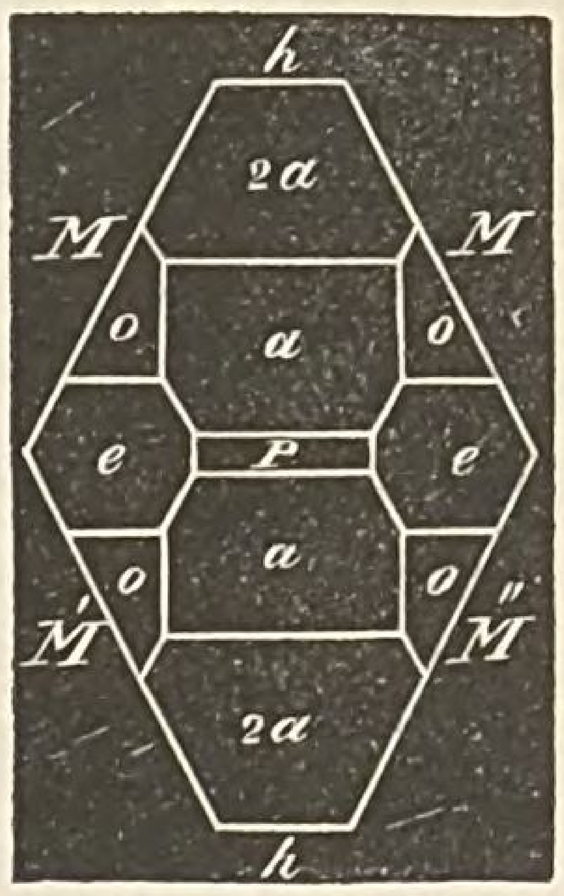


Rhomboëderflächen gegen die Fläche o beträgt nahe 124°; die Krystalle enthalten nichts Anderes als schwefelsaures Kali. Dieselben Flächen, nahe mit derselben Neigung, kommen bei der prismatischen Form dieses Salzes vor, und man könnte glauben, dass die rhomboëdrische Ausbildung der Flächen nur etwas Zufälliges sei und die abweichenden Winkel davon herrühren, dass die Krystalle nicht scharf genug zu messen sind. Untersucht man jedoch das Verhalten der Krystalle gegen das polarisirte Licht, so findet man, dass sie sich ganz wie Rhomboëder verhalten. Die Art und Weise, wie diese Krystalle sich gebildet haben, insbesondere die Temperatur und die Zusammensetzung der Flüssigkeit, müssen die Winkel der prismatischen Form so verändert haben, dass daraus ein Rhomboëder geworden ist. Diese Veränderung beträgt übrigens nicht einmal $\frac{1}{2}°$, während das saure arseniksaure Kali, je nachdem es aus einer Auflösung, in welcher Säure vorherrschend

*) Ueber den Werth der Fehler, welche durch unrichtiges Einstellen und den Spielraum der Reflexion bei diesen kleinen Goniometern entstehen können, siehe Naumanns Lehrbuch der Krystallographie Bd. II, § 690 bis 695.

oder in welcher das neutrale Salz zugleich mit enthalten war, krystallisirte, eine Winkelverschiedenheit von mehr als 1° zeigt. Schwefelsaures Natron enthielten die Krystalle nicht, obgleich es in der Flüssigkeit, worin sie sich gebildet hatten, enthalten war; auch scheint ein eigenthümliches Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron nicht zu existiren, sondern nur Zusammenkrystallisationen vorzukommen; während man mit schwefelsaurem Ammoniak das schwefelsaure Natron zu einem schön krystallisirten Doppelsalze $\bar{N}\bar{H}^3\,\dot{\bar{H}}S + \dot{Na}\dddot{S} + 4\dot{\bar{H}}$ verbinden kann, welches aus gleichen Atomen beider Salze und 4 Atomen Wasser besteht. Die Form dieser Krystalle ist ein gerades rhombisches Prisma mit den Flächen MP, den Rhombenoktaëderflächen o und den Rektanguläroktaëderflächen ae und mit den Flächen 2a und h. M : M = 51° 50′; M : h = 115° 55′; a : a = 144° 52′; a : P = 162° 26′; 2a : 2a = 115° 20′; 2a : P = 147° 40′; P : h = 90°.





Auch das schwefelsaure Lithion verbindet sich mit schwefelsaurem Natron zu einem Doppelsalze $\dot{Na}\dddot{S} + ?\ \dot{L}\dddot{S} + 6\dot{\bar{H}}$, deren Form ein spitzes Rhomboëder ist, dessen Flächen P sich gegeneinander unter 77° 32′ neigen. Beide Doppelsalze krystallisiren nur aus einer Auflösung, welche schwefelsaures Ammoniak oder schwefelsaures Lithion im Ueberschuss enthält; löst man sie wieder in Wasser auf, so zerlegen sie sich beim Krystallisiren, indem schwefelsaures Natron zuerst anschiesst.

Das rhomboëdrische schwefelsaure Kali erhielt Mitscherlich von Herrn Tennant, Vorsteher der Mac-Intoshschen Fabrik bei Glasgow; es wird dort bei der Raffination des Kelps gewonnen. Man löst den Kelp vermittelst Wasserdampf auf; 60 Theile bleiben ungelöst; die Auflösung wird eingedampft. Beim Eindampfen scheiden sich Natronsalze aus. Lässt man die Flüssigkeit erkalten, so bildet sich auf der Oberfläche eine Krystallkruste von schwefelsaurem Kali, und Chlorkalium krystallisirt heraus. Die Mutterlauge dampft man wieder ein und behandelt sie wie die erste Auflösung; und diese Operation wiederholt man 7 bis 8 mal, ehe man die Mutterlauge zu der bekannten Joddarstellung verwendet.

Die grosse Menge von Kalisalzen, welche im Verhältniss zu den Natronsalzen aus diesem Kelp gewonnen werden, bewog seinen Reisegefährten, Herrn Nordmann, sich grössere Mengen von Fucus palmatus, woraus dieser Kelp gewonnen wird, zu verschaffen. Es bot sich dazu eine gute Gelegenheit am Giants-Causeway in Irland dar, wo die Einwohner auf dem dortigen Basaltfelsen diese Pflanzen trocknen und am Ufer zu Kelp verbrennen. Er hat den Aschengehalt der trockenen Pflanzen bestimmt und analysirt. Der grosse Gehalt an Kali und phosphorsaurer Kalkerde sind in dieser Pflanze höchst merkwürdig, da phosphorsaure Kalkerde und Kali in höchst geringer Menge im Meerwasser enthalten sind, so dass man also recht deutlich hieraus ersieht, dass diese Substanzen für die Entwickelung der Pflanzen selbst nothwendig sein müssen, da diese sie aus dem Meereswasser, in welchem nur kleine Spuren davon vorkommen, herausziehen und mitten in einer Flüssigkeit, die ein ausziehendes Vermögen auf diese Substanzen besitzt, zurückhalten. Ueberhaupt bieten diese und andere Pflanzen, die unter der Oberfläche des Wassers sich entwickeln, die besten Anhaltspunkte dar, um zu entscheiden, welche Salze für die Entwickelung und das Bestehen einer Pflanze nothwendig sind. Herr Nordmann hat in dieser Beziehung auch die Asche von verschiedenen in der Havel wachsenden Pflanzen und das Havelwasser selbst untersucht und beschäftigt sich auch noch jetzt damit. Es steht zu erwarten, dass diese Untersuchung eine interessante Zugabe zu den Resultaten, welche Herr Prof. Schulze in seiner Preisschrift niedergelegt hat, liefern wird.

67.

Ueber die Zersetzung des Chlorkalks.

Berl. Akad. Ber. 1843, S. 6; ausserdem veröffentlicht in Pogg. Ann. 58, 1843, S. 468—472; im Auszug B. J. 1845, S. 202.

Mitscherlich theilte Beobachtungen über die Zersetzung des Chlorkalks mit, auf welche Herr Walter Crum in Glasgow ihn aufmerksam gemacht hatte. Dieser hatte nämlich gefunden, dass Chlorkalklösungen sich unter Sauerstoffentwickelung rasch zersetzen, wenn sie mit Metalloxyden, z. B. mit Hähnen, die auf ihrer Oberfläche oxydirt sind, in Berührung kommen, und er schrieb diese Erscheinung der Kontaktwirkung dieser Metalloxyde zu, weil diese sich nicht dabei verändern. Durch Versuche, die der Verfasser hier anstellte, hat er sich überzeugt, dass Mangansuperoxyd, Eisenoxydhydrat, Kupferoxyd und andere Metalloxyde zu einer Chlorkalklösung gesetzt, reichlich Sauerstoff

entwickeln, während dies nicht stattfindet, wenn man die reine Lösung sich selbst überlässt; wird sie dagegen mit einer Säure, z. B. Salpetersäure versetzt, so ändert sich, wie dies besonders Gay-Lussac gezeigt hat, die unterchlorichtsaure Kalkerde in Chlorcalcium und chlorsaure Kalkerde um. Bei einer Temperatur von ungefähr + 4° sind Quecksilberoxyd und überschüssige Kalkerde gar nicht, geglühtes Eisenoxyd kaum wirksam, Kupferoxyd sehr wenig, Mangansuperoxyd dagegen wirkt fortdauernd zersetzend, wenn auch nur sehr langsam.

68.

Ueber die Gährung.

(Siehe Tafel X.)

Berl. Akad. Ber. 1843, S. 35—41; ausserdem veröffentlicht in Pogg. Ann. 59, 1843, S. 94—101; J. Pharm. 4, 1843, S. 216—221; Ann. Pharm. 48, 1843, S. 193—199; ein Auszug in B. J. 1845, S. 453 u. 538.

In der Einleitung führte Mitscherlich die Beobachtungen von Biot und seine eigenen über das Verhalten der Weinsäure und ihrer Verbindungen gegen das polarisirte Licht an. Ausser den von Biot angeführten Verbindungen hat er die leicht löslichen Doppelsalze des weinsauren Natrons mit der weinsauren arsenichten Säure und dem weinsauren Antimonoxyd benutzt; dieses besitzt ein mehr als siebenfach, jenes ein mehr als vierfach so grosses Drehungsvermögen bei derselben Menge von Weinsäure als das weinsaure Kali. Die Eigenschaft, die Polarisationsebene zu drehen, kommt nur der Weinsäure zu und hängt, wie man aus dem Verhältniss der Krystallform des Quarzes zu seinem Drehungsvermögen zu schliessen berechtigt ist, von der Gruppirung der Atome ab. Traubensäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und viele andere Säuren besitzen diese Eigenschaft weder für sich, noch in ihren Verbindungen. Eine erhöhte Temperatur vermehrt dieses Vermögen; verbindet man die Weinsäure mit Basen, so wird sie ebenfalls vermehrt, bei den angeführten beiden Doppelsalzen um mehr als das 20- und 35fache; ebenso durch Flüssigkeiten, welche ein Auflösungsvermögen darauf ausüben, wie Wasser; entfernt man die Theile aber durch Flüssigkeiten, die der Auflösung der Säure selbst kein Wasser entziehen, so verändert dieses Vermögen sich nicht. Das polarisirte Licht ist demnach ein Mittel, um die Veränderung, welche in einer Atomengruppe stattfindet, wenn verschiedene Substanzen darauf einwirken, zu beobachten. Der Verfasser ging von diesen Thatsachen zu der Vorstellung, welche man sich von der Wirkung der Kontaktsubstanzen machen könne, über und

hob besonders hervor, dass die Vermehrung der Drehungskraft der Weinsäure durch Basen hauptsächlich vom Atomgewichte und der Gewichtsmenge und nicht von der chemischen Verwandtschaftskraft derselben zu der Säure abhängig sei. Bei der Weinsäure lassen sich diese Erscheinungen am besten verfolgen; die Kraft, womit die Zuckerarten die Polarisationsebene drehen, wird durch Basen gleichfalls verändert, und die Theorie der Umsetzung und Bildung derselben sowie des Gährungsprozesses, nach welcher dabei Kontaktsubstanzen wirksam sind, wird durch diese Thatsache bestätigt und aufgeklärt.

Bei der Vorbereitung der Nahrungsmittel vermittelst des thierischen und vegetabilischen Organismus kann man wahrnehmen, dass schwache chemische Verbindungen, wenn sie mit Theilen der lebenden Wesen, z. B. wenn sie mit den Enden der Wurzeln der Pflanzen in Berührung kommen, vermöge der denselben eigenthümlichen Assimilationskraft so zersetzt werden, dass sie assimilirbare Substanzen bilden, diese also die chemische Verwandtschaftskraft überwinden. Dieses ist jedoch offenbar nicht der Fall; von den Pflanzen und thierischen Substanzen werden Stoffe ausgesondert, die die Zersetzung bewirken, und von diesen wird viel mehr zersetzt, als das organische Wesen in sich aufnimmt; bewirkt aber die Lebenskraft die chemische Zersetzung, so wird nur so viel zersetzt, als aufgenommen wird. Der Magen verdaut viel mehr, als seine Wände aufnehmen. Nicht die Wände des Magens, sondern der Labauszug koagulirt den Käsestoff.

Von drei Zuckerarten glaubt der Verfasser, dass sie gährungsfähig sind; vom Traubenzucker und Fruchtzucker ist es bekannt, und man kann es leicht beweisen, indem man sie vermittelst Hefe in Gährung versetzt und die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit vermittelst des polarisirten Lichts untersucht; man wird finden, dass die Drehungskraft der einen nach rechts und der anderen nach links in dem Verhältniss abnimmt, wie der Zucker zersetzt wird, ohne dass je bei der einen eine Drehung nach rechts oder bei der anderen eine Drehung nach links eintritt. Von einer anderen Zuckerart, die man mit dem Namen Karamel bezeichnen kann und die noch wenig studirt ist, kann man dies nicht mit derselben Sicherheit nachweisen. Diese Zuckerart erhält man, wenn man gewöhnlichen Rohrzucker mit ein wenig Wasser versetzt und dann in einem Chlorzinkbade allmählich einige Grade bis über 160° erhitzt. Die Auflösung desselben in Wasser ist alsdann so wenig gefärbt, dass sie vermittelst des polarisirten Lichts untersucht werden kann, auf welches sie durchaus kein Drehungsvermögen ausübt; dieser Zucker ist identisch mit dem, welchen man durch Schmelzen des Rohrzuckers, welches bei 160° stattfindet, erhält, den man aber, auf diese Art dargestellt, wegen seiner starken Färbung nicht gegen das polarisirte Licht untersuchen

kann; die Zuckerart, welche Ventzke und Souberian erhielten, indem sie lange Zeit eine Zuckerlösung einer etwas erhöhten Temperatur aussetzen, ist unstreitig dieselbe. Mit Hefe versetzt, geht sie in Gährung über, zu keiner Zeit dieses Prozesses drehte die Flüssigkeit die Polarisationsebene. In den Weinbeeren, deren Saft der Verfasser untersuchte, war nur Fruchtzucker nachzuweisen; ob Traubenzucker überhaupt in den Weinbeeren oder in Früchten vorkomme, hofft er im nächsten Herbste zu untersuchen. Wird Fruchtzucker im Wasserbade so lange erhitzt, bis er kein Wasser mehr verliert, so besteht er aus $C^{12}H^{24}O^{12}$, auch der krystallisirte Traubenzucker, $C^{12}H^{28}O^{14}$, verliert im Wasserbade 2 Atome Wasser; wird er der Luft ausgesetzt, so zieht er dieses Wasser wieder an und krystallisirt. Wird entwässerter Fruchtzucker der Luft ausgesetzt, so zieht er allmählich Wasser aus derselben an und ändert sich in Traubenzucker um; setzt man 2 Atome Wasser hinzu, so findet dies schneller statt; so lange in der Flüssigkeit nichts Krystallisirtes sich gebildet hat, besteht sie aus Fruchtzucker, was krystallisirt, dagegen aus Traubenzucker, so dass also, wie Biot dieses zuerst angegeben hat, durch die Kraft, womit der Traubenzucker Krystallform annimmt, die Umsetzung der Atome des Fruchtzuckers bewirkt wird. Ob auf irgend eine andere Weise Fruchtzucker in Traubenzucker umgeändert werde, wagt der Verfasser nicht mit Bestimmtheit anzugeben; es scheinen die bisherigen Angaben theils davon herzurühren, dass man andere Prüfungsmittel als das polarisirte Licht anwandte, theils davon, dass man bei einigen Versuchen das richtige Wasserverhältniss traf, bei anderen verfehlte. In der Pflanze, sowie ausserhalb derselben, geht Rohrzucker vermittelst Säuren in Fruchtzucker und dieser vermittelst Krystallisation in Traubenzucker über, die Stärke dagegen durch Säuren und Diastase zuerst in Dextrin und dann in Traubenzucker. Im Samen der Getreidearten, namentlich in dem von Roggen, Weizen oder Gerste fand der Verfasser, wenn er sie mit kaltem Wasser auszog und mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali prüfte, kaum 0,01 pCt. an Dextrin oder Zucker, ebenso wenig in dem ausgepressten Saft der nicht verdorbenen Kartoffeln; lässt man aber die Flüssigkeiten nur kurze Zeit stehen, so enthalten sie nachweisbare Mengen von beiden; die Umänderung geht so schnell vor sich, dass beim Maischprozess in gut geleiteten Bierbrauereien die Stärke in zwei Stunden sich so vollständig in Dextrin und Zucker umändert, dass die Treber nicht mehr durch Jod gebläut werden. Wahrscheinlich ist im Samen der Getreidearten und in den Kartoffeln gar kein Dextrin und Zucker enthalten und bei den bekannten Analysen erst während der Untersuchung gebildet.

Die Gährung wird durch ein vegetabilisches, die Fäulniss durch ein thierisches Wesen bewirkt. Im Laufe des vorigen und dieses Winters

hat der Verfasser in einer grossen Anzahl von faulenden Substanzen nur eine Spezies von Infusionsthierchen beobachtet. Dasselbe (s. Fig. 12 u. 13) besteht aus einer oder mehreren bis zu 20 aneinander gereihten Kugeln, im letzteren Fall bildet es Stöcke; der Durchmesser einer Kugel beträgt 0,001 mm, die Bewegung ist eine schlängelnde. Nach seinen bisherigen Beobachtungen scheint es demselben wahrscheinlich, dass die anderen Thiere, welche man in faulenden Substanzen beobachtet, vermittelst der Luft, durch Insekten oder auf andere Weise zu denselben gekommen sind. Für die Entwickelung und das Fortbestehen der Vibrionen ist eine gewisse Quantität Sauerstoff nothwendig. Aus den bisher vom Verfasser angestellten Versuchen geht hervor, dass der Fäulnissprozess von einer gewissen Menge Luft, welche zu den faulenden Substanzen Zutritt hat, abhängig ist. Die Mazeration vegetabilischer Substanzen im Winter, wenn auch die Temperatur des Sommers in den Räumen vorhanden ist, scheint, wenn man diese im gereinigten Zustande anwendet, nur von diesen Vibrionen abhängig zu sein. Stickstoff entwickelt sich bei diesem Prozess. Diese Vibrionen (s. Tafel X, Fig. 12 u. 13) sind im Darmkanal sehr verbreitet, in seinem ganzen Verlaufe sowie in der Mundhöhle und im Magen; wovon man sich am leichtesten überzeugen kann, wenn man, was zwischen den Zähnen sich anhäuft oder zurückbleibt, unter dem Mikroskop untersucht; zuweilen findet man sie auch auf der Haut, dagegen hat der Verfasser sie bisher nie im Blute, in der Milch, im Harn, der Galle und anderen Flüssigkeiten der Art beobachtet.

Versetzt man Flüssigkeiten, worin diese Thiere sich bilden, mit wenig Zucker, so bilden sich diese Thiere noch in grosser Menge, zugleich bildet sich aber ein vegetabilisches Wesen, die Hefe. Setzt man eine grössere Menge Zucker hinzu, so wird die Bildung dieser Thiere unterdrückt oder sie hört auf, und grössere Menge von Hefe bildet sich. Der Verfasser hat nie in einer Flüssigkeit, die keinen Zucker enthielt, Hefe sich bilden sehen. Ob die Hefe die Gährung bewirkt oder ein anderer Organismus, kann man zwar unter dem Mikroskop mit Sicherheit entscheiden, aber auch sehr leicht dadurch, dass man den fraglichen Organismus zu einer Zuckerlösung hinzusetzt und beobachtet, ob Gährung stattfindet.

Im Lehrbuch Bd. I, 4. Aufl., S. 370 befindet sich die nachfolgend durch Anführungsstriche gekennzeichnete Stelle:

„Die Hefe, welche diese Zerlegung bewirkt, ist also eine Pflanze, die man entweder von selbst sich erzeugen lässt, oder die man sich durch künstliche Vermehrung verschafft. Sie erzeugt sich, wenn man Auflösungen von Zucker und gewissen stickstoffhaltigen Substanzen bei

der gewöhnlichen Temperatur hinstellt; man kann dazu den ausgepressten und filtrirten Saft vieler zuckerhaltigen Früchte oder die Maische anwenden. Ebenso gut gelingt aber die Bildung der Hefe, wenn man Zucker zu wässerigen Auszügen des Samens der Getreidearten, der ölhaltigen Samen und sehr vieler, vielleicht der meisten Pflanzentheile, und vieler thierischer Substanzen, oder zu Dekokten derselben, z. B. zur Fleischbrühe, hinzusetzt, also zu solchen Flüssigkeiten, in welchen, wenn sie für sich hingestellt werden, sich bald Vibrionen bilden, indem die sogenannte faulige Gährung entsteht.“ . . .

In einer klaren Flüssigkeit, in der sich Hefe bilden kann, bemerkt man zuerst eine Trübung und unter dem Mikroskop Kügelchen von verschiedener Grösse, von den kleinsten beobachtbaren Dimensionen bis höchstens zu einem Durchmesser von 0,01 mm. Von Tag zu Tag nehmen die kleinen Kügelchen an Grösse zu, viele neue werden sichtbar.

Im Lehrbuch Bd. I, 4. Aufl., S. 570 befindet sich die nachfolgend durch Anführungsstriche gekennzeichnete Stelle:

„Im Verhältniss zur Bildung der Kügelchen findet der Gährungsprozess statt; an den Kügelchen unterscheidet man leicht eine festere Hülle und einen Inhalt, sie sind also einfache Pflanzenzellen. Die Kügelchen bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, etwas Schwefel und Phosphor; eine frische Hefe von Weissbier bestand in 100 Theilen aus 47 Kohlenstoff, 6,6 Wasserstoff, 10 Stickstoff, 0,6 Schwefel, etwas Phosphor, einer Spur fixer Basen, und das Uebrige war Sauerstoff. Diese Bestandtheile müssen also in den Substanzen, aus denen Hefe sich bildet und die zu ihrer Vergrösserung (Wachsen) beitragen, enthalten sein; sie könnte sich also aus Pflanzeneiweiss und Kleber bilden. Damit die Bildung beginnen kann, ist eine geringe Menge Sauerstoff nöthig, denn wenn man Weinbeeren unter Quecksilber so ausdrückt, dass ihr Saft in einem mit Quecksilber gefüllten Gefäss in die Höhe steigt, so bildet sich in diesem keine Hefe, was aber sehr bald stattfindet, wenn man einige Blasen Luft oder Sauerstoff hinzutreten lässt. Wie der Sauerstoff wirkt, ist nicht mit Bestimmtheit ermittelt; höchst unwahrscheinlich ist es jedoch, dass er den Samen zur Hefebildung der Flüssigkeit zuführe.“ . . .

Ganz anders verhält sich die Hefe, welche man seit langer Zeit vermittelst anderer Hefe erzeugt hat, so dass sie, indem sie durch eine Reihe von Jahren sich fortgepflanzt hat, einen konstanteren Charakter erhält. In der Bierbrauerei kann man 2 Hefearten mit Bestimmtheit voneinander unterscheiden, die Unterhefe und Oberhefe; jene vermehrt

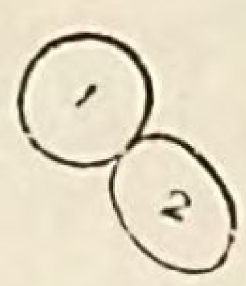
sich bei einer Temperatur, die + 7° nicht übersteigen, aber nicht bis 0° sinken darf; sie ist das Gährungsmittel beim bayerischen Bier; die am schönsten ausgebildete Oberhefe ist die des Weissbiers, sie vermehrt sich bei einer Temperatur von ungefähr + 25°.

Im Lehrbuch Bd. I, 4. Aufl., S. 371—376 befindet sich die nachfolgend durch Anführungsstriche gekennzeichnete Stelle:

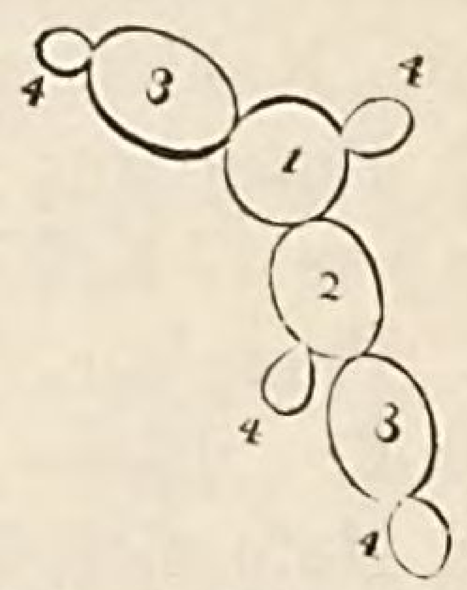
„Diese Vermehrung kann man auf sehr schöne Weise und besser wie bei irgend einer anderen Pflanze unter dem Mikroskop studiren. In einem Malzauszug vertheilt man ein wenig Hefe, bringt einen Tropfen davon auf eine Glasplatte und bedeckt ihn mit einer kleineren dünnen Glasplatte. Wenn man die überschüssige Flüssigkeit weggenommen hat, kittet man die obere Glasplatte auf die untere vermittelst eines schmelzenden Gemenges von 2 Theilen Colophonium und 1 Theile Wachs, welches man mit einer Stricknadel in die Fuge einträgt; durch die erhitzte Stricknadel vertheilt man den Kitt und bewirkt so einen vollkommen luftdichten Verschluss. Man legt alsdann die Glasplatte so, dass ein gut ausgebildetes Kügelchen im Fadenkreuz des Mikroskops sichtbar ist. Während die Temperatur am Tage + 19° war und in der Nacht nur etwas geringer, wurde folgende Vermehrung beobachtet:



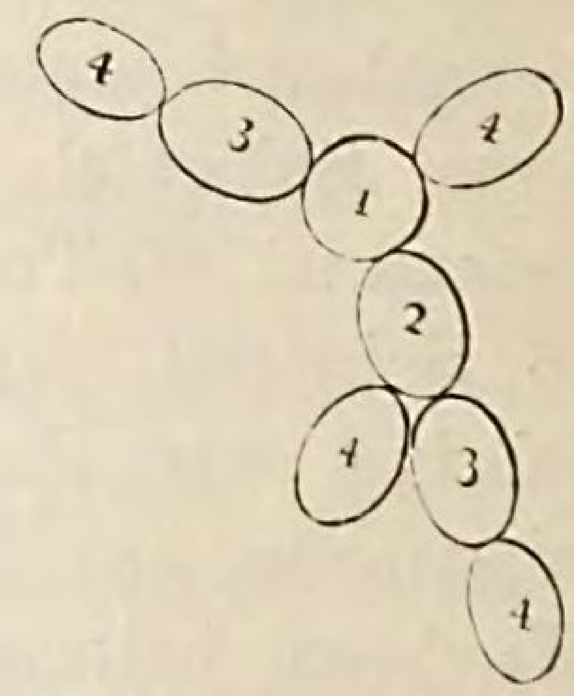
26/5. 11 Uhr abends.



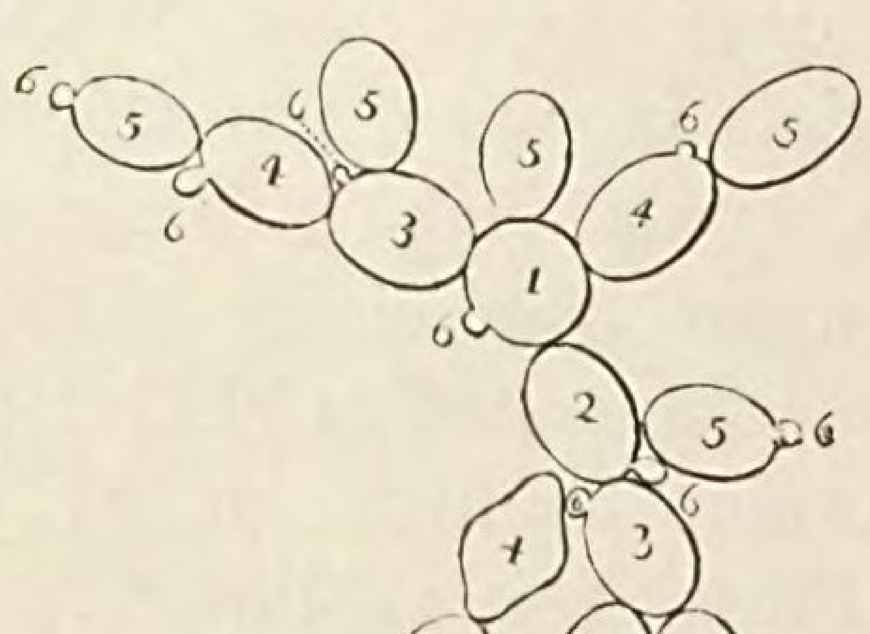
27/5. 8 Uhr morgens.



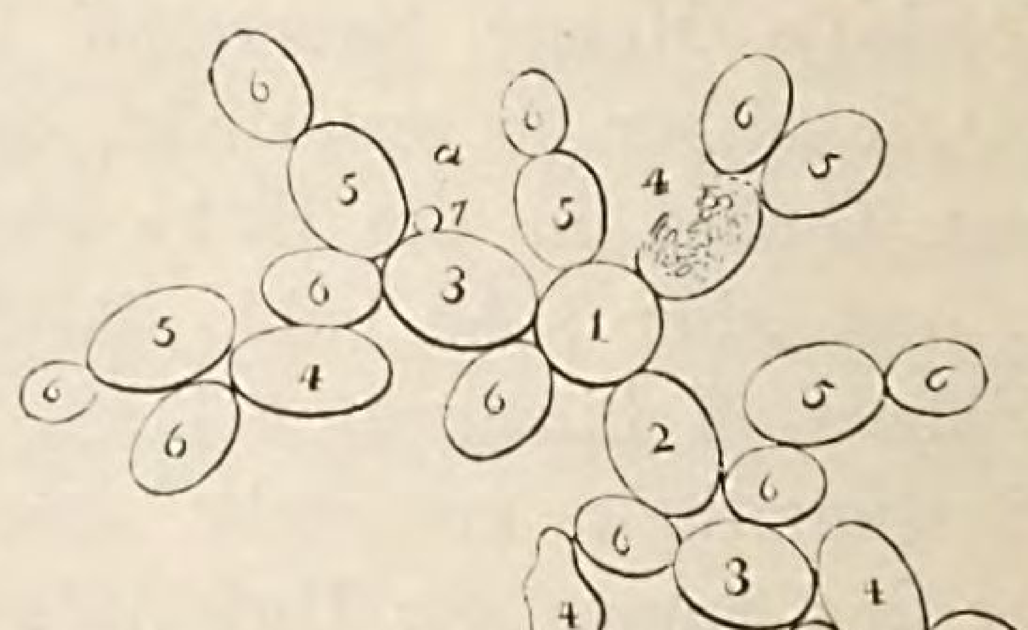
27/5. 3½ Uhr nachm.



27/5. 8 Uhr abends.



28/5. 11 Uhr morgens.



29/5. 8 Uhr abends.

Die Kügelchen und Zellen vermehren sich, bis sie eine bestimmte Grösse erreicht haben, dann vergeht eine kurze Zeit, zuweilen 2 Stunden,

ohne dass man irgend etwas beobachtet, darauf findet eine Ausbauchung an irgend einer Stelle der Wand statt, die erst wie ein Pünktchen erscheint, nach und nach grösser wird, bis zuletzt eine Zelle von der Grösse der Mutterzelle entsteht. Innerhalb 6 Stunden war eine Zelle so fertig ausgebildet, dass sich an ihr eine neue ausbilden konnte, also ein selbständiges Individuum vollständig entwickelt. Nach der Temperatur und der Natur der Flüssigkeit findet eine Verschiedenheit in der Schnelligkeit des Wachsens statt, in 3 Tagen waren aus einer Zelle 30 entstanden; am vierten nur noch eine mehr, und die nächstfolgenden Tage fand keine Vermehrung mehr statt, unstreitig weil Alles aus der Flüssigkeit, was zur Vermehrung dienen konnte, aufgenommen war. Es hatten sich sechs Generationen gebildet und nur an der Mutterzelle hatte sich eine Zelle der siebenten Generation entwickelt. Die Entwickelung der folgenden Generation erfolgte an den Zellen der früheren nicht genau zur gleichen Zeit. Die Zellen bestehen aus einer Haut, zunächst dieser ist eine gelatinöse Masse, in welcher hin und wieder dichtere Punkte zu beobachten sind. Die Mitte ist mit einer klaren Flüssigkeit angefüllt; man sieht nicht, dass einer Zelle Inhalt mit dem der anderen in Verbindung steht, und beobachtet nicht, dass ein solch dichterer Punkt aus einer Zelle in die andere überginge, auch geht die Bildung einer neuen Zelle nicht von einem solchen dichteren Punkte aus. Die Vergrösserung geht wie bei allen Pflanzenzellen von Innen aus, so dass die Wand sich ausdehnt. Zuweilen ist die Lage einer sich entwickelnden Zelle so, dass sie eine andere abtrennt; die abgetrennte erleidet dabei oft keine Verletzung, zuweilen zerreisst ihre Wand, und ein gelatinöser granulöser Inhalt fliesst aus. Beobachtet man die Hefe, wenn sie die gehörige Grösse erreicht hat, noch länger, so findet man, dass sich der Inhalt der Zellen zu Kügelchen ausbildet. Häufig sieht man ein solches Kügelchen im Innern der Zelle sich rasch bewegen, ein Beweis, dass darin eine Flüssigkeit enthalten ist. Nach längerer Zeit ändert sich der ganze Inhalt der Zelle in Kügelchen um, die sich manchmal zusammenlegen, so dass die Wand der Zelle als eine ganz dünne Hülle, getrennt vom Inhalt, erscheint.“ . . .

Die Unterhefe besteht aus einzelnen Kügelchen von den verschiedensten Dimensionen, der Verfasser hat fast nie bemerkt, dass sich an irgend einer Stelle eines grösseren ein kleineres Kügelchen bildete; die kleineren sind stets in der Flüssigkeit vertheilt. Der Verfasser zeigte diesbezügliche Zeichnungen. (Dieselben sind in Tafel X, Fig. 1—11 wiedergegeben; sie machen die Erscheinungen besser klar, wie eine ausführliche Beschreibung.) Bei der älteren Hefe kann man am deutlichsten eine Hülle und einen granulösen Inhalt unterscheiden, welcher noch deutlicher hervortritt, wenn man sie

mit wässeriger Jodlösung übergiesst. Vermittelst eines vom Verfasser angegebenen Kompressoriums kann man den granulösen Inhalt unter dem Mikroskop sehr leicht herauspressen, der Verfasser hält es für sehr wahrscheinlich, dass bei der Unterhefe die Kügelchen platzen und dieser granulöse Inhalt heraustritt und aus jedem Körnchen ein Kügelchen sich ausbildet; die Unterhefe würde sich demnach durch Sporen fortpflanzen.

Es würde noch zu untersuchen sein, bei welcher Temperatur die Hefe als solche unwirksam gemacht wird, indem man ausgewaschene Hefe mit Zucker gähren lässt und erhitzt. Diese Temperatur wird gewiss von derjenigen ganz verschieden sein, wodurch man die Substanz, aus welcher Hefekügelchen sich bilden, für diese Bildung unschädlich macht. Bei der Gährung steigt die Temperatur im Bottich bedeutend, ausserdem verschluckt die sich entwickelnde Kohlensäure eine grosse Menge Wärme. Eine oberflächliche Rechnung ergiebt, dass diese Menge die zugesetzte Zuckerquantität um wenigstens 300° erwärmen würde, woraus hervorgeht, dass Kohlensäure und Alkohol in innigerer Verbindung sind, als Zucker; demnach kann man sich den Zucker keineswegs aus Alkohol und Kohlensäure zusammengesetzt vorstellen, da bei jeder chemischen Zersetzung Wärme verschluckt wird.

Substanzen, die giftig auf Pilze wirken, heben auch die Wirkung der Hefe auf, z. B. Sublimat und andere Substanzen dieser Art; Flüssigkeiten dagegen, die heftig auf den thierischen Organismus wirken, wie Brechweinstein, in dessen Auflösung sich bald Pilze bilden, stören den Gährungsprozess nicht.

Im Lehrbuch Bd. I, 4. Aufl. S. 374—376 befindet sich die nachfolgend durch Anführungsstriche gekennzeichnete Stelle:

„Von den giftigen Substanzen reicht, wie überhaupt beim Tödten von Thieren und Pflanzen, eine sehr geringe Menge im Verhältniss zur Hefe hin. Setzt man Jodlösung zur Hefe hinzu, so färbt sich der Inhalt der Zellen braun und zieht sich zusammen, die Wandung wird aber nicht gefärbt. Zerdrückt man zwischen zwei Glasplatten mittelst eines Kompressoriums die Hefekügelchen, so wird die Wand gewöhnlich an einer Stelle zersprengt, und der Inhalt tritt heraus, was man bei Anwendung von Jod am besten beobachten kann. (Siehe Fig. 1 und 6.)

Während der Vermehrung der Hefe findet, wenn nur wenig Zucker in der Flüssigkeit war, keine Entwickelung von Kohlensäure statt; wenn sich keine neue Zellen mehr bilden, beginnt sie. Ob die Hefe sich in einer Zuckerlösung bei der Gährung vermehrt, kann man unter dem Mikroskop wegen der Entwickelung von gasförmiger Kohlensäure an der Oberfläche der Zellen nicht ermitteln; eine Hefemenge, welche

an 100 Theile Zucker zerlegt hatte, hatte höchstens $\frac{1}{4}$ an Gewicht zugenommen. Der Kohlenstoffgehalt (47,6 pCt.) war ungefähr derselbe geblieben, der Wasserstoffgehalt (7,2 pCt.) hatte sich etwas vermehrt und der Stickstoffgehalt (5 pCt.) um die Hälfte vermindert, und der Inhalt der Zellen war ganz granulös geworden.

Man könnte, um sich die Wirkung der Hefe zu erklären, davon ausgehen, dass vermöge der Lebenskraft, welche die Entwickelung derselben bewirkt, und vermöge welcher sie sich das ihr dazu nöthige Material aneignet, eine schwache chemische Verwandtschaftskraft überwunden werden kann. Dieses ist jedoch nur dann möglich anzunehmen, wenn eins der Zersetzungsprodukte eben dies Material ist; es ist ein solches aber weder Kohlensäure noch Alkohol. Uebrigens haben wir für diese Annahme keine weitere Analogie, denn wenn beim Verdauungsprozess Substanzen eine Zersetzung erleiden, so ist es nicht die Lebenskraft, welche dieselbe bewirkt, sondern es ist eine Substanz, die vom Magen ausgesondert wird, und die auch ausserhalb des Organismus auf dieselbe Weise thätig ist. Demnach ist es nach den bisherigen Resultaten am wahrscheinlichsten, dass die Hefe, ähnlich wie das Kupferoxyd, das chlorsaure Kali in Sauerstoff und Chlorkalium, den Zucker in Kohlensäure und Alkohol zerlege. Bei der Gährung steigt die Temperatur der Flüssigkeit um mehrere Grade, berechnet auf die Quantität des zersetzten Zuckers, und eine grosse Menge Wärme wird verwandt, damit die Kohlensäure luftförmig werden kann, so dass also bei dieser Zersetzung eine sehr starke Wärmeentwickelung stattfindet, woraus hervorgeht, dass in der Kohlensäure und im Alkohol die Elemente des Zuckers viel inniger, also durch grössere Verwandtschaft, verbunden sind, als im Zucker. Die Hefe bewirkt, dass diese Verwandtschaftskraft thätig werden kann.

Lässt man verdünnten Alkohol und Oberhefe an der Luft stehen — am leichtesten bewirkt man dies, wenn man Leinwand auf einen Rahmen spannt und auf einer mit Wasser stark verdünnten alkoholischen Flüssigkeit schwimmen lässt und auf der Leinwand Hefe ausbreitet, — so findet sehr bald eine Essigsäurebildung statt, wobei aber zugleich ein Pilz von anderer Form sich bildet, so dass es ungewiss ist, ob die Hefe oder dieser Pilz die Verbindung des Sauerstoffs der Luft mit dem Alkohol bewirkt."

Der Hefe analog verhalten sich viele Pilze, die als Pflanzenkrankheiten bekannt sind, ebenso verhält sich der Holzschwamm zur Holzfaser, und mit diesen Thatsachen eröffnet sich unstreitig ein neues Feld für die Zersetzungen, welche die Wurzeln der Pflanzen im Boden hervorzubringen vermögen, und es steht zu erwarten, dass durch Versuche

das, was die allgemeinere Erfahrung gelehrt hat, sich im Einzelnen nachweisen lassen werde, dass die Wurzeln der Pflanzen, wenn sie aus der Atmosphäre die zu ihrer Entwickelung nöthigen Substanzen nicht erhalten, diese aus dem Boden entnehmen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Wurzeln selbst die nöthige Zersetzung der im Boden vorhandenen Substanzen bewirken, so wie der grösste Theil der Pflanzen die zu ihrer ersten Entwickelung nöthigen Substanzen aus dem Samen selbst erhält; wenn dieses bei höheren Pflanzen noch schwerer nachzuweisen ist, so lässt es sich auf bestimmtere Weise bei den niederen, den Pilzen insbesondere, z. B. bei den Champignons, zeigen. Der Gährungsprozess bietet demnach ein vielfaches Interesse dar. Durch eine Kontaktsubstanz wird eine der wichtigsten chemischen Verbindungen zerlegt; diese Kontaktsubstanz ist ein organisches Wesen, es gehört zu den einfachsten Bildungen, und auf eine leichte und klare Weise kann man seine Entwickelung verfolgen; auch ausser diesem ist noch sein erstes Entstehen von Interesse, denn es bildet sich zuerst in einer Flüssigkeit, in welcher es als so kleine Pünktchen erscheint, dass es sich der Beobachtung entzieht.

Ueber die einzelnen Gährungsprozesse, wodurch Wein, Branntwein und verschiedene Sorten Bier gebildet werden, behielt sich Mitscherlich vor, in einer anderen Sitzung seine Beobachtungen mitzutheilen, und er hofft, dass in Kurzem diese Abhandlung mit den dazu nothwendigen Kupfertafeln gedruckt werden könne, da in diesem Bericht viele Thatsachen nur unvollständig angeführt werden konnten.

69.

Bemerkungen
zu Mitscherlichs Lehrbuch der Chemie.

Das Lehrbuch ist erschienen in erster Auflage Band I im Jahre 1831 in Berlin bei Ernst Siegfried Mittler, Band II 1835, 1840; in zweiter Auflage Band I im Jahre 1834, Band II im Jahre 1843; in dritter Auflage Band I im Jahre 1837, Band II im Jahre 1845; in vierter Auflage Band I im Jahre 1844, Band II im Jahre 1847.

In welcher Weise Mitscherlich das Lehrbuch abgefasst hat, geht aus dem nachfolgenden Auszug der Vorrede zur vierten Auflage hervor.

Es durfte bei der Ausarbeitung dieses Lehrbuchs nicht meine Absicht sein, Alles, was die Chemie und die mit ihr verwandten Wissenschaften an Thatsachen besitzen, vollständig und nach allen Richtungen wissenschaftlich bearbeitet darin aufzunehmen; ich würde eine zweck-

lose Arbeit übernommen haben, da das Lehrbuch von Berzelius jeder Anforderung in dieser Hinsicht entspricht. Zur Herausgabe dieses Lehrbuchs bin ich nur durch meine persönliche Stellung bewogen worden, und ich wünsche, dass die Art, wie ich die Wissenschaft zu behandeln versucht habe, von diesem Standpunkte aus betrachtet und entschuldigt werden möge. Es ist daher dieses Lehrbuch hauptsächlich für Studirende zum Selbstunterricht und zur Benutzung sowohl bei Vorlesungen als bei der Anstellung von Versuchen bestimmt; und zwar habe ich besonders die Studirenden berücksichtigen müssen, welche die Chemie zu ihren künftigen Berufsgeschäften bedürfen; auf den Pharmaceuten, den Mediziner, den Fabrikanten, den Oekonomen, sowie auf Jeden, welcher sich eine allgemeine wissenschaftliche Ausbildung zu verschaffen wünscht, habe ich mehr Rücksicht nehmen müssen, weniger auf den, welcher sich ausschliesslich der Chemie als Gelehrter widmen will. Ausserdem habe ich versucht, die Hülfsmittel, welche mir zur Erlernung der Chemie nothwendig schienen, so zusammenzustellen, dass der Studirende, indem er die Wissenschaft gründlich erlernt, zugleich Liebe und Interesse dafür gewinnt.

Die Thatsachen, welche die Chemie ausmachen, beruhen auf Erscheinungen, welche grösstentheils durch den Scharfsinn talentvoller Naturforscher erst geschaffen worden sind. Es ist unmöglich, dass der, welcher diese Erscheinungen nicht selbst gesehen hat, sich einen klaren Begriff von der Wissenschaft selbst, von den Theilen, in welche sie zerfällt, und von den allgemeinen Gesetzen und Resultaten, zu welchen ihr Studium geführt hat, bilden kann; so ist es z. B. unmöglich, von der chemischen Verwandtschaftskraft, von chemischen Zersetzungen und Verbindungen, von dem gasförmigen, flüssigen und festen Zustand der Körper sich einen klaren Begriff zu bilden, wenn man nicht vorher viele Erscheinungen gesehen hat, woraus man sich diese Begriffe entwickeln kann. Am vollkommensten und am leichtesten unterrichtet man daher den, welcher die Chemie zu studiren anfängt, wenn man ihm Versuche zeigt, und er aus diesen Versuchen sich die Wissenschaft selbst zusammenstellt, so dass der Lehrer auf die Erscheinungen, die Erklärung derselben und ihren Zusammenhang mit anderen aufmerksam macht, ohne auf etwas sich zu berufen, was der Zuhörer nicht selbst gesehen und sich entwickelt hat, oder noch sehen wird. In der Chemie ist in dieser Hinsicht der Lehrer mehr begünstigt, als in irgend einer anderen Wissenschaft; diejenigen Stoffe, welche die vielfältigsten Erscheinungen hervorbringen, z. B. der Sauerstoff, der Schwefel, sind es zugleich, die am leichtesten eine Anschauung der wichtigsten Thatsachen geben, weil unter den mannigfaltigen Verbindungen, welche sie eingehen, stets einige sich finden, welche durch leicht damit anzustellende Versuche zu all-

gemeinen Resultaten führen. Der Lehrer der Chemie oder der Verfasser eines Lehrbuches, welches für den ersten Unterricht in der Chemie bestimmt ist, muss sich also bestreben, die Versuche so auszuwählen und zusammenzustellen, dass er nach und nach, indem er von den einfacheren Erscheinungen zu den zusammengesetzteren übergeht, die Wissenschaft vollständig hinstellt. Er hat also nicht allein mit der Anordnung und Ausarbeitung der einzelnen Theile der Wisserschaft selbst, sondern zugleich mit der Schwierigkeit zu kämpfen, sie aus Versuchen, welche leicht zu übersehen und zu erklären sind, zu entwickeln. Der Studirende hat dagegen das angenehme Bewusstsein, dass er von den als wahr ermittelten Thatsachen sich durch eigene Beobachtung selbst überzeugt hat und durch Wiederholung der Versuche stets überzeugen kann. Wählt man die Versuche noch ausserdem so aus, dass sie die Erscheinungen erklären, welche täglich vor unseren Augen sich wiederholen, so hat der Studirende noch den Vortheil, dass er fortdauernd an die chemische Theorie erinnert wird, und mit Vergnügen, oft unbewusst und, ohne dass es ihm Anstrengung kostet, eine grosse Anzahl von Thatsachen dem Gedächtniss einprägt.

Um diesen Weg zu verfolgen, habe ich das Lehrbuch gleich mit der Beschreibung von Versuchen angefangen, und zwar von solchen, aus denen sich die wichtigsten allgemeinen Begriffe entwickeln lassen. Da jede chemische Erscheinung von sogenannten physikalischen begleitet ist, so liegt es durchaus nicht in der Natur der Erscheinungen, Chemie und Physik strenge voneinander zu trennen; für die gründliche Ausbildung in der Chemie ist es durchaus nothwendig, dass der Studirende alle Erscheinungen, welche ein Versuch darbietet, übersieht. Bei den Verbrennungsprozessen habe ich daher die sie begleitenden Licht- und Wärmeerscheinungen weitläufig abhandeln müssen. Im ersten Theil dieses Lehrbuchs und zwar schon in der ersten Abtheilung sind die wichtigsten Thatsachen enthalten, welche die Grundlage für die chemischen Gesetze und Theorien bilden; ich habe diese am zweckmässigsten gleich nach dieser Abtheilung abhandeln zu können geglaubt; das, was man sonst gewöhnlich in der Einleitung zu erwähnen pflegt, habe ich dort als Resultat aus den vorher ermittelten Thatsachen zusammengestellt.

Um dem Bedürfniss meiner Zuhörer zu genügen, ist die erste und für das Verständniss der Vorlesung wichtigste Abtheilung dieser Auflage schon vor längerer Zeit erschienen, die andere erscheint erst jetzt, weil viele eigene Untersuchungen zur Abfassung nothwendig waren.

Um in dem Studirenden mehr Interesse und Liebe zur Chemie zu erregen, habe ich, wo es möglich war, die Theorie der Chemie mit den Erscheinungen, welche man im gewöhnlichen Leben oder in Gewerben und Fabriken zu beobachten Gelegenheit hat, in Verbindung zu bringen

gesucht; ich habe deswegen schon im ersten Theil die chemischen Prozesse, durch welche wir uns Licht und Wärme verschaffen, sehr weitläufig abgehandelt und besonders diesen Gesichtspunkt noch mehr in dem zweiten Theile festgehalten. Und da dies Lehrbuch besonders für die Studirenden, welche meine Vorlesung besuchen, bestimmt ist, so habe ich zuerst auf die Anlagen Berlins und der Umgegend, und wenn solche dort nicht vorhanden waren, auf entferntere Rücksicht genommen. Ich habe diese Anlagen selbst besucht und viele zu wiederholten Malen und bin von den Vorstehern und Besitzern mit einer Aufopferung unterstützt worden, welche ich nicht dankbar genug anerkennen kann; von den wichtigsten derselben habe ich nach den Baurissen durch einen geübten Tischler, welchen ich mehrere Jahre hindurch für diesen Zweck beschäftigt habe, Modelle anfertigen lassen. Die Zeichnungen technischer Gegenstände, welche in diesem Werke vorkommen, sind, mit wenigen Ausnahmen, nach diesen Modellen gemacht worden und mit der besonderen Rücksicht entworfen und ausgeführt, dass man den Zweck, wofür sie bestimmt sind, wie die Operationen und Prozesse, wozu sie dienen, deutlich und schnell übersehen kann; sie sollen nicht zu der Ausführung einer Anlage benutzt werden, wozu aber auch selbst Zeichnungen, welche man in Lehr- oder Handbüchern von grösserem Umfange liefert, nicht zureichend sind.

Das Studium der Chemie erfordert, da der Studirende aus Versuchen die Wissenschaft selbst sich bilden muss, eine geistige Anstrengung, deren das jüngere Alter nicht fähig ist. Die Zeit vor dem sechzehnten Jahre wird besser, selbst wenn sich Jemand ausschliesslich der Chemie oder anderen Studien, für welche die Chemie eine unentbehrliche Hülfswissenschaft ist, widmen will, zur Uebung der Sinne, und um das Gedächtniss mit anderen nützlichen Materialien zu versehen, verwandt, namentlich auf das Studium der Botanik oder der beschreibenden Naturwissenschaften im Allgemeinen, auf das der Sprachen oder der Mathematik. Das Studium der Chemie, wird vor dieser Zeit leicht zur Spielerei, und gewöhnlich ist in dem, welcher sich zu früh nur spielend mit der Chemie beschäftigt hat, später das Interesse für die Wissenschaft erstorben. Hierzu kommt noch ausserdem die Art des Unterrichts in den jüngeren Jahren; eine Vorlesung über Chemie von einer Stunde erfordert eine Repetition von mehreren Stunden, damit der Studirende über die Erscheinungen, welche er gesehen hat, nachdenken könne und sie richtig auffasse; beim Schulunterricht sind aber die Gegenstände zu mannigfaltig und folgen zu schnell aufeinander, um dem Schüler genug Zeit zu lassen. Aus diesem Grunde darf auch der Studirende auf der Universität nur Chemie und Botanik, oder Chemie und Anatomie in einem Semester zugleich hören.

Das Studium der Chemie ist für jeden gebildeten Mann ein Bedürfniss geworden, es erfordert keine anderen Vorkenntnisse, als die der Muttersprache und die der ersten Elemente der Mathematik; für den Mediziner, den Pharmazeuten, den Fabrikanten und Oekonomen ist es unentbehrlich; für diese insbesondere ist die Chemie aber nur insoweit von wirklichem Nutzen, als sie ihre Kenntnisse durch Beobachtungen von Erscheinungen sich erworben haben. Das blosse Lesen und das Einprägen von Thatsachen ins Gedächtniss ist sogar, wenn die Kenntnisse praktisch angewandt werden sollen, eher schädlich als nützlich, weil man, ohne die Erscheinungen selbst gesehen zu haben, sich davon keinen klaren und deutlichen Begriff machen kann, und man durch ein ungegründetes Vertrauen auf Kenntnisse gewöhnlich zu Irrthümern verleitet wird. Vorlesungen, in denen Versuche angestellt werden, und eine Anleitung zur Wiederholung der wichtigsten Versuche durch den Studirenden selbst erleichtern das Studium der Chemie sehr, doch habe ich mich bemüht, die wichtigsten Versuche so deutlich zu beschreiben, dass man sie auch ohne weitere Anleitung anstellen kann.

In dem Lehrbuch ist enthalten, wie vorher angegeben, eine grosse Menge kleinerer, neuer Beobachtungen und Untersuchungen, welche hier wiederzugeben nicht möglich war; nur ganz vereinzelt konnte etwas daraus aufgenommen werden.

Ueber das Lehrbuch schreibt A. v. Humboldt an Mitscherlich:

Erlauben Sie, theuerster Freund, dass ich Ihnen meinen Dank und den Ausdruck meiner lebhaften Freude über den erschienenen Anfang Ihres zweiten Bandes in diesen wenigen Zeilen sende. Monumentum aere perennius, Alles gediegen, in den sichersten Resultaten der Wissenschaft auf der Höhe, zu der sie sich jetzt erhoben hat. Ich fand Ihr schönes Geschenk bei meiner gestrigen Rückkunft von Paris. In diesem Theile zeigt sich in besonderem Glanze die Klarheit, die Sie über das Technische verbreiten. Ein Wort über Entstehung der Salpetersäure de toutes pièces im porös kalihaltigen Rückstande des Feldspaths, wie die Verbindung der Kieselsäure und Kalkerde auf nassem Wege haben mir sehr gefallen.

Die Holzschnitte p. 11 u. 202 sind musterhaft. Das Glas ist nie so vortrefflich abgehandelt worden.

Bei einer anderen Ausgabe sagt Humboldt wie folgt:

Wie soll, wie kann ich Ihnen jetzt schon, mein theurer, edler Freund, lebhaft genug für das Geschenk Ihres Prachtexemplars des Werkes, das man klassisch nennen wird, danken. Ich habe nicht bloss die Gährung, ich habe wieder die Flamme, die Verkohlung, die Aetherbildung, das Technische der Glasfabrikation, vor Allem aber die schöne (schön gedachte und ausgezeichnet schön geschriebene) Vorrede studirt. Ich kenne kein wissenschaftliches Buch deutscher Sprache, das dem empfänglichen Leser in dem Grade den Eindruck der Gediegenheit, Umfassungskraft und Ausdruckskraft des Verfassers giebt. — Ein wichtiges erfreuliches Wort steht p. XII in der Vorrede. Möchte ich Armer

doch noch Ihren Band chemischer Geognosie erleben! Das wird meine ganze Freude sein, wie auch im dritten Bande von Ihrer Hand eine geschichtliche Uebersicht unseres jetzigen chemischen Wissens, die Hauptmomente seiner allmählichen Entwicklung darbietend.

Ferner schreibt Oerstedt hierüber wie folgt:

Schreiben Sie es ja nicht einer Kälte oder Gleichgültigkeit zu, wenn ich so lange nichts von mir habe hören lassen und nicht einmal Ihnen meinen Dank abgestattet habe für die freundschaftliche Aufmerksamkeit, welche Sie mir durch die Zusendung des ersten Heftes Ihrer Chemie bewiesen haben. Seien Sie versichert, dass dieses Werk, dessen Fortsetzung gewiss die ganze chemische Welt mit Begierde entgegensieht, mir durch den bündigen und klaren Vortrag, der von solcher Art ist, dass er nur aus wahrhaftem Selbstdenken entspringen kann, mir wahre Freude gemacht hat. Oft denke ich noch zurück auf unsere früheste Bekanntschaft und habe meine Freude daran, dass ich in dem Jüngling, der damals ein mir fremdes Fach studirte, die grossen Anlagen schätzte und liebte, welche nachher in meinem eigenen Fache ihn zu einem Mann des ersten Ranges erheben sollten.

70.

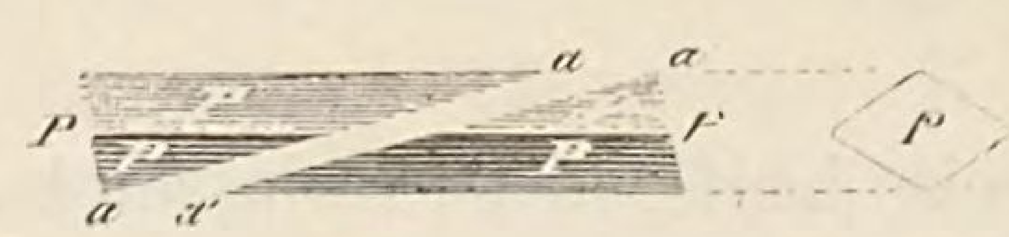
Verhalten der Kohlenhydrate

gegen das polarisirte Licht.

(Zuckerpolarisationsapparat.)

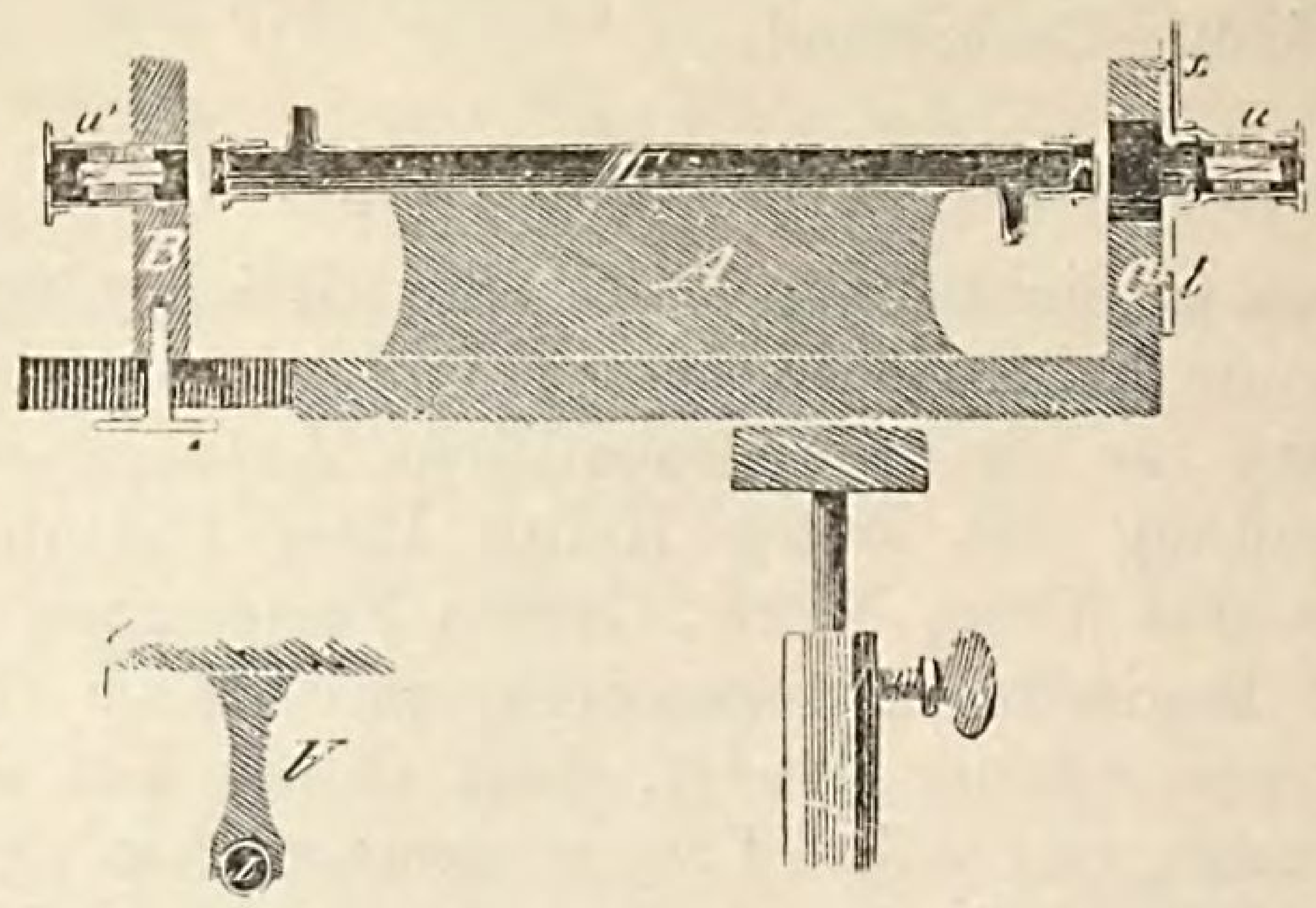
Lehrb. 4. Aufl., Bd. I, 1. Abth., S. 360—366.

Da man häufig nur kleinere Mengen von gelösten Kohlenhydraten zur Untersuchung verwenden kann und ihre Auflösung oft nicht vollkommen durchsichtig ist, so eignet sich der ausserordentliche Strahl des Kalkspaths am besten zur Untersuchung. Um ihn isolirt zu erhalten, zerschneidet man ein Kalkspathrhomboëder PP nach der Richtung aa′ aa′ und verbindet die beiden Hälften nachher wiederum mit Canadabalsam. Wenn parallel mit den Seitenflächen durch dieses Prisma Licht hindurchgeht,

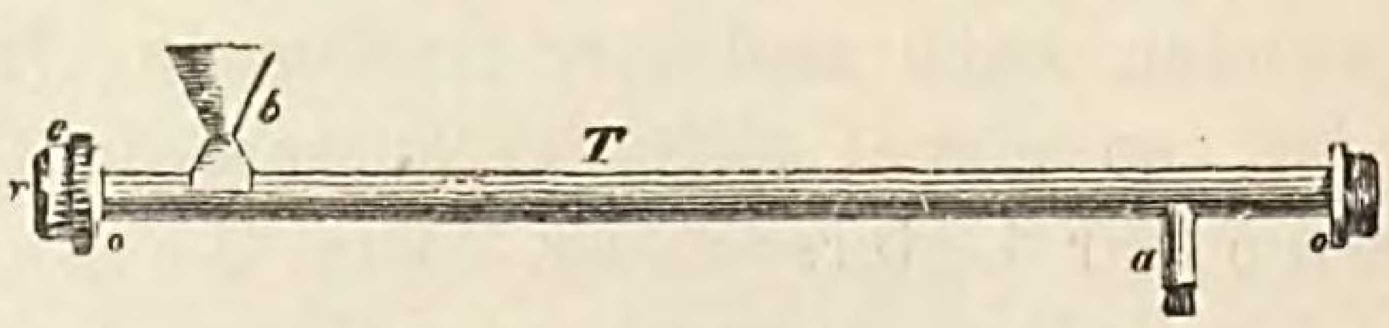


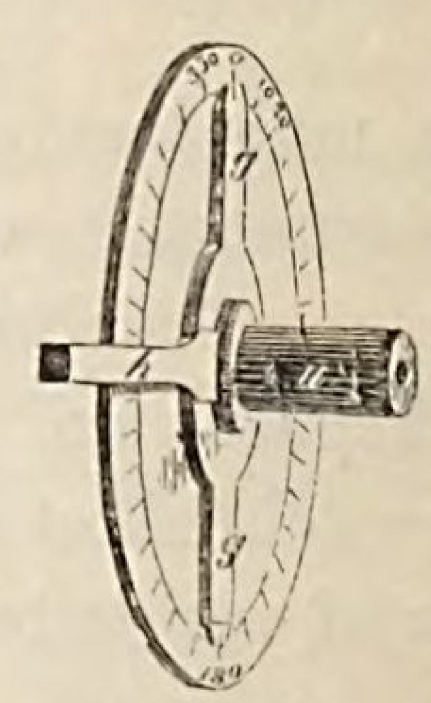
so wird die Richtung des ausserordentlichen Strahls vom ordentlichen so weit entfernt, dass man nur den ausserordentlichen Strahl sieht; die kleine Diagonale des Prismas beträgt ungefähr $\frac{3}{8}$ Zoll. Man bedarf zu den Versuchen zweier solcher Prismata, die man in messingenen Röhren und vermittelst Korken einschliesst. Das beste und intensivste Licht erhält man von einer Oellampe mit doppeltem Luftzuge, deren Glascylinder in der Gegend der Flamme etwas zusammen-

gezogen ist, und die man gleich hinter das Prisma u′ stellt. Das Rohr u′ des Prismas steckt man in eine Holzplatte B, die man



mit einer grossen Pappscheibe versieht, um alles fremde Licht wegzunehmen. Aus demselben Grunde steckt man auf das messingene Rohr u′ eine kleine Kappe, in deren Mitte eine runde Oeffnung von $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser befindlich ist. Die Holzplatte B kann man entweder auf einem gewöhnlichen zum Auf- und Niederschieben eingerichteten Gestell befestigen oder, was für die gewöhnlichen Versuche am bequemsten ist, an das Gestell, auf welchem das Rohr, worin die Flüssigkeit sich befindet, liegt und an das das andere Prisma befestigt ist. Das Prisma des Rohres u ist mit einem Zeiger x verbunden; es lässt sich über ein anderes, welches in der Mitte an der kreisförmigen Platte T befestigt ist, herumdrehen; ein Strich oben am Zeiger giebt die Anzahl Grade an, um welche man gedreht hat. Da man sich auf die Theilung kleiner





Kreise häufig nicht verlassen kann, so wendet man bei wissenschaftlichen Untersuchungen zwei einander gegenüberstehende Zeiger gg an und verbindet mit diesen für die bequeme Einstellung einen Arm h. Die Flüssigkeit füllt man in das Rohr T durch die Oeffnung b; die zweite Oeffnung a dient zum Hineintreten von Luft beim Ausgiessen der Flüssigkeit. Durch die Glasplatten r, welche in der messingenen Fassung c eingekittet sind, wird das Rohr wasserdicht verschlossen. Diesem giebt man eine Länge von 200 mm, was man durch Abschleifen der Enden, an welche die Glasplatten durch Anschrauben festgepresst

werden, erreichen kann. Das Rohr selbst kann aus Messing bestehen. Nach jedem Versuch schraubt man die Glasplatten ab, reinigt das Rohr mit destillirtem Wasser und trocknet es aus. Hat man saure Flüssigkeiten oder Salze, auf die das Messing einwirkt oder in denen Kupferoxyd sich auflöst, zu untersuchen, so wendet man ein Glasrohr von bestimmter Länge an, woran man die zwei Röhren a und b anschmilzt, stellt das mattgeschliffene Ende desselben auf eine kleine runde Spiegelplatte von etwas grösserem Durchmesser als das Rohr und befestigt beide mit einem Kitt aus 2 Theilen Kolophonium und 1 Theil Wachs aneinander. Will man die Flüssigkeit bei einer niedrigen oder hohen Temperatur untersuchen, so löthet man das Rohr gleich hinter seinen beiden Enden mit dem Ringe oo in einen vierkantigen Blechkasten ein, den man mit Wasser füllt und mit einer Spirituslampe erwärmt. Das Rohr b macht man so lang, dass es aus dem Wasser herausragt, so dass man die Temperatur der Flüssigkeit im Rohr und die des Wassers bestimmen kann. Für diesen letzteren Versuch stellt man die beiden Prismata auf isolirte, recht feste Gestelle.

Bekanntlich verschwindet, wenn man den ausserordentlichen Strahl des ersten Prismas durch das zweite betrachtet, derselbe vollständig, wenn die eine Diagonale der Rhomboëderfläche des einen Prismas mit derselben Diagonale des anderen einen rechten Winkel macht, weil alsdann der ausserordentliche Strahl in den ordentlichen umgeändert worden ist, welcher nicht gesehen werden kann. Um dies für diese Beobachtungen zu erreichen, stellt man den Zeiger des Prismas u auf 0 und dreht das andere Prisma so lange, bis es vollkommen schwarz erscheint. Stellt man das leere oder mit Wasser oder vielen anderen Flüssigkeiten gefüllte Rohr zwischen beide Prismata, etwa in die hölzerne Rinne der Holzplatte A, so erscheint das Prisma so schwarz wie vorher; füllt man es dagegen mit einer Rohrzuckerlösung, so sieht man das weisse Licht der Flamme, und wenn man das Prisma nach rechts dreht, so beobachtet man, wenn man bis zu einem gewissen Punkte rechts gedreht hat, beim fortgesetzten Drehen eine Reihe von Farben, nämlich blau, violett, karminroth, purpurroth, orange. Wendet man einfarbiges Licht an, z. B. rothes, indem man eine rothe Glasplatte vor das Prisma des Rohres u′ stellt, so erscheint bei einer gewissen Drehung das Prisma schwarz, wenn man ein wenig dreht, wieder roth.

Um den Winkel angeben zu können, bei welchem eine bestimmte Farbe erscheint, wenn man mit verschiedenen Substanzen das Rohr gefüllt hat, muss man sich entweder eines gefärbten Glases bedienen, wozu das rothe sich am besten eignet, oder eine bestimmte Farbe in der Reihe wählen, die am schärfsten begrenzt und deutlich zu erkennen ist, man vergleicht z. B. mit der violetten Farbe der Reihenfolge die

eines violettgefärbten Glases, welches man in allen Abstufungen erhalten kann, wenn man auf das gewöhnliche violette Glas ein blaues Glas von verschiedener Dicke legt, oder die rothe des indigsauren Eisenoxyds mit der entsprechenden rothen der Reihe. Das Glas befestigt man an der Oeffnung der Holzplatte C so, dass ein kleiner Theil der Oeffnung, vor welcher das Rohr u sich befindet, bedeckt wird. Wenn man zur Seite des Rohrs ein Licht stellt, so kann man schief durch das Prisma das Licht durch das gefärbte Glas sehen und die Farbe des letzteren mit der anderen genau vergleichen.

Von der zu untersuchenden Substanz wägt man eine bestimmte Quantität ab, z. B. 15 g Rohrzucker, löst diese in etwa 20 g Wasser auf und giesst die Auflösung in ein Glas, dessen Inhalt 50 ccm beträgt, in welches also 50 g Wasser hineingehen. Die Gläser, die man zur Bestimmung des spezifischen Gewichts anwendet, kann man auch hierzu gebrauchen; man giesst noch so viel Wasser hinzu, dass das Gefäss vollständig gefüllt ist. Sollte die Lösung trübe gewesen sein, so filtrirt man sie sogleich in das 50 ccm-Gefäss hinein und das Filtrum wäscht man mit dem zuzusetzenden Wasser aus. Durch wiederholtes Umwenden erhält man eine homogene Flüssigkeit.

Bei diesem Versuch kann man zugleich das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bestimmen, wenn man das Glas mit derselben wägt. Die Flüssigkeit giesst man ins Rohr und bestimmt den Winkel der Drehung. So findet man, dass für das violette Licht bei einem Rohr von 200 mm Länge der Drehungswinkel der erwähnten Zuckerflüssigkeit 42° beträgt. Dadurch, dass man Röhren von verschiedener Länge anwendet und die Zuckerauflösung mit bestimmten Maassen Wasser vermischt, überzeugt man sich leicht, dass sich der Drehungswinkel wie die Länge der Röhren und wie der Zuckergehalt der Lösung verhält, so dass also von jeder Zuckerauflösung, die das 50 ccm-Fläschchen füllte, wenn sie mit einem gleichen Maass Wasser gemischt wird, der Drehungswinkel nur halb so viel beträgt, und wenn 30 g Zucker in der im Fläschchen enthaltenen Flüssigkeit gelöst werden, so beträgt der Drehungswinkel 84°, also wenn 50 g darin gelöst wären, 140°, für 1 mm würde dann der Winkel $\frac{140}{200} = 0{,}7$ betragen. Man kann also auf sehr einfache Weise das Drehungsvermögen von 1 g einer Substanz, die in 1 ccm Raum enthalten ist, für 1 mm Länge angeben. Bei einigen Substanzen ist die Temperatur von keinem Einfluss, z. B. beim Rohrzucker, Stärkezucker und Dextrin, beim Fruchtzucker dagegen so sehr, dass eine Lösung desselben bei ungefähr 80° C. indifferent wie Wasser sich verhält. Bei vielen anderen Körpern steht der Winkel auch nicht im Verhältniss zu der in den Flüssigkeiten enthaltenen Quantität der Substanz. Gewöhnlich pflegt man, wenn man den Drehungswinkel einer

Substanz angiebt, sich des Ausdrucks zu bedienen, sie drehe die Ebene des polarisirten Lichtes um den angegebenen Winkel, und man setzt, wenn man nach rechts drehen muss, das Zeichen + vor dem Winkel, und wenn nach links, das Zeichen —*).

Bei der Vergleichung des Drehungsvermögens verschiedener Substanzen kann man entweder die Gewichtsmengen derselben gleich setzen und den Winkel angeben, um welchen eine Flüssigkeit, wovon 1 ccm 1 g der Substanz gelöst enthält, bei einer Länge von 1 mm die Polarisationsebene dreht; für die wichtigsten Substanzen der Gruppe findet man alsdann folgendes Verhältniss:

Rohrzucker	+ 0,7°,
Stärkezucker	+ 0,4775°,
Dextrin	+ 1,5325°,
Fruchtzucker	— 0,2215°,
Milchzucker	+ 0,5225°,

oder, was noch richtiger ist, man giebt das Verhältniss an, wenn bei diesen Substanzen in demselben Raum gleiche Atome der Substanzen, also auch gleiche Atome Kohlenstoff enthalten sind, da sie 12C enthalten. Wenn das Drehungsvermögen des Rohrzuckers + 42° ist, so ist bei gleicher Atomenanzahl in demselben Raum das des Traubenzuckers + 33°, das des Milchzuckers gleichfalls + 33°, das des Dextrins + 86° und das des Fruchtzuckers — 14°. Diese Bestimmungen sind mit reinen, durchsichtigen und farblosen Krystallen von Rohrzucker, Stärkezucker und Milchzucker gemacht, mit Dextrin, durch Salpetersäure und mit Fruchtzucker, aus Rohrzucker bereitet. Die

*) Diese Bestimmungsmethode ist für den Zuckerfabrikanten von grosser Wichtigkeit. Hat er Proben festen Zuckers zu untersuchen, so löst er z. B. 15 g davon in Wasser auf und macht vermittelst des 50 ccm-Glases und vermittelst des 200 mm-Rohres die Bestimmung, wie oben angegeben ist. Da nun die Drehungswinkel sich verhalten wie der Gehalt an Zucker, so verhält sich 42° zu dem ermittelten Drehungswinkel der Probe wie 15 g zu dem Gehalt der angewandten Probe an reinem Zucker, in Gramm, oder wie 100 zu dem Zuckergehalt der Probe in Prozenten ausgedrückt. Beträgt der Drehungswinkel z. B. 36°, so hat man 42° : 36 = 15 : 12,86 = 100 : 85,7; in der Probe waren also 85,7 pCt. reiner Zucker enthalten. Hat man eine Zuckerauflösung zu untersuchen, so füllt man damit das 50 ccm-Fläschchen, bestimmt dann das Gewicht der hineingehenden Flüssigkeit und untersucht zuletzt die Drehung. Da in einem Rohr von 200 mm Länge eine Flüssigkeit, von der 50 ccm 50 g Zucker enthalten, eine Drehung von 140° bewirkt, so verhält sich die Zuckermenge in der zu untersuchenden Flüssigkeit in Gramm ausgedrückt zu 50 wie der Drehungswinkel derselben zu 140°. Der Drehungswinkel habe z. B. 42° betragen, so sind in 50 ccm Flüssigkeit 15 g Zucker enthalten (140 : 42 = 50 : 15). Das Gewicht der Flüssigkeit, welche in das Fläschchen hineingeht, beträgt 55,62 g, folglich ist in derselben 26,9 pCt. Zucker enthalten, denn 55,62 : 15 = 100 : 26,9.

Bestimmung für den Fruchtzucker gilt nur für eine Temperatur von 20°, bei 80° übt er gar keine Drehung aus und jenseits dieser Temperatur eine Drehung nach rechts. Die Stärke verhält sich indifferent wie einige Gummisorten, andere zeigen eine Drehung nach links.

Hierüber schreibt

Biot an Mitscherlich. *(Ohne Datum.)*

Ich habe kürzlich Gelegenheit gehabt, unserer Akademie Vortrag über die Abänderung zu halten, welche, wie Sie mir gesagt haben, an dem Apparat zur Messung des Drehungsvermögens der Flüssigkeiten vorgenommen worden ist, und durch welche dieser Apparat bei Ihren Zuckerfabrikanten so grosse Verbreitung gefunden hat, während er doch noch Genauigkeit genug besitzt, dass Sie sich seiner für vergleichende Versuche der optischen Chemie bedienen konnten. Ich habe dabei Veranlassung genommen, auf die schönen Ergebnisse zu verweisen, die Sie über die vorübergehenden Schwankungen des Drehungsvermögens, welche die Lösungen des in Traubenzucker verwandelten Rübenzuckers bei verschiedenen Temperaturen aufweisen, erhalten haben. Es that mir leid, dass ich nicht auch die Proben dieses festgewordenen, aber nicht in seiner Wirkung veränderten Zuckers, die Sie mir zu schicken versprachen, vorzeigen konnte.

Weiter schreibt

J. B. Biot an Mitscherlich. *Paris, 7. November 1847.*

. . . Für unsere Zuckerfabrikanten, die der Leitung durch Ihre weisen Rathschläge sehr bedürfen, wäre ein Wink von Ihnen von grossem Nutzen; da sie die richtigen Methoden nicht kennen, fallen sie dem ersten besten Schwindler zum Opfer. Ich habe versucht, ihnen klar zu machen, welch grossen Vortheil sie aus dem sinnreichen Apparate, von dem Sie mir ein Modell geschickt haben, ziehen könnten; ich habe ihn in der Académie des Sciences empfohlen und in den Comptes rendus veröffentlichen lassen und habe mit alledem bis jetzt nichts weiter erreicht, als dass ihn ein aller wissenschaftlichen Kenntnisse ermangelnder Instrumentenhändler nachgeahmt und dadurch entstellt hat, dass er allerlei unnütze, ja für die praktische Verwendung nachtheilige Zusätze gemacht hat, um ihn als seine Erfindung theurer verkaufen zu können.

Ich werde mit allen Kräften gegen diese Albernheit ankämpfen und habe jetzt die Hoffnung, dass er in einer Raffinerie in der Nähe von Paris eingeführt wird; einer unserer Optiker hat sich bereit finden lassen, zwei Apparate genau nach Ihrem Modell herzustellen, das ich ihm zu diesem Zwecke zur Verfügung gestellt habe; zugleich habe ich mich anheischig gemacht, seine Apparate nach ihrer Vollendung zu prüfen, um zu sehen, ob sie gut hergestellt sind. Meine Bemühungen würden wirksam unterstützt, wenn ich vollkommen sichere Angaben über das machen könnte, was ich von Ihnen und von mehreren deutschen Reisenden gehört habe, dass nämlich Ihr Apparat gegenwärtig in einer grossen Anzahl deutscher und polnischer Fabriken in Verwendung ist. Ich werde Ihnen sehr verbunden sein, wenn Sie mir hierüber die Ihnen zu Gebote stehende Auskunft geben wollten, damit ich mich darauf berufen könnte, wobei ich mir sehr viel Mühe geben würde; je eher ich sie erhalte, um so werthvoller ist sie für mich.

Nun noch eine letzte Frage. Nachdem Sie entdeckt hatten, dass die Fähigkeit des durch Säuren verwandelten Zuckers, das polarisirte Licht abzulenken, sich mit der Temperatur ändert, haben Sie ohne Zweifel das Gesetz, dem diese Veränderung folgt, bestimmt. Haben Sie es veröffentlicht und könnten Sie mir es mittheilen, gleichviel ob Sie es veröffentlicht haben oder nicht? Ich muss es in allernächster Zeit wissen, und es fällt mir nicht ein, eine Sache zu ergründen, die Sie schon festgestellt haben. Lassen Sie die Fabrikanten eine von diesem Gesetz abhängende Berichtigung vornehmen, oder schreiben Sie vor, dass sie immer bei nahezu der gleichen Temperatur arbeiten? Was ja in den Zuckerfabriken immer leicht ausführbar ist und für sie weit verständlicher zu sein scheint.

Hierüber schreibt

Corinwinder an Mitscherlich. *16. Januar 1855.*

Als ich die Zuckerfabriken in Dessau, in der Umgebung von Magdeburg, Halberstadt u. s. w. besuchte, fand ich den Saccharimeter, mit dem Sie Ihr Vaterland beschenkt haben, allgemein in Gebrauch; und abgesehen von dem Vertrauen, welches mir dieses Instrument einflösst, weil es Ihre Erfindung ist, schien es mir auch viel bequemer, genauer und leichter anzuwenden als das in Frankreich gebräuchliche.

Ferner hat Mitscherlich an Biot am 24. März 1855 in französischer Sprache geschrieben:

Ich habe mich im vergangenen Jahre mit der Zirkularpolarisation verschiedener chemischer Verbindungen thierischen Ursprungs beschäftigt; ich habe gefunden, dass Gelatine die Polarisationsebene wie Eiweiss nach links dreht. Herr Corinwinder in Lisle schreibt mir, dass er dieselbe Beobachtung gemacht hat; ich habe in den in Frankreich erschienenen Abhandlungen, die zu meiner Verfügung stehen, vergebens nach einer Andeutung über diese Erscheinung gesucht. Gelatine in festem Zustande dreht die Polarisationsebene fast doppelt so stark wie in flüssigem. Ich habe angefangen, den Einfluss zu studiren, den Säuren und Alkalien und eine hohe Temperatur auf Gelatine ausüben; da ich aber leider dieses Jahr von Verwaltungsgeschäften in Anspruch genommen bin, so bin ich gezwungen gewesen, diese Untersuchung auf eine spätere Zeit zu verschieben.

71.

Auffindung und Unterscheidung
von Kohlenhydraten.

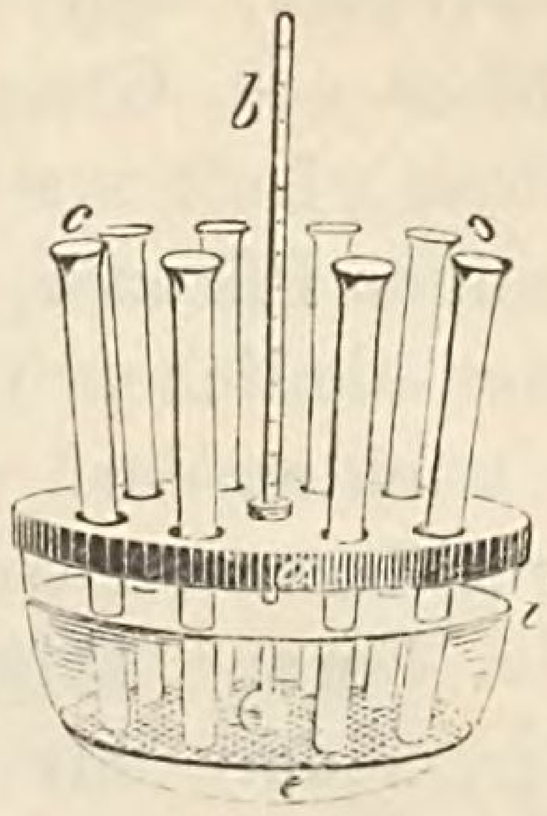
Lehrb., 4. Aufl., Bd. I, 1. Abth., S. 366—368.

Der erste Theil der nachfolgenden Arbeiten wurde unter Mitscherlichs Anleitung von Trommer ausgeführt und von dem Letzteren veröffentlicht.

Die Unterscheidung der Hauptsubstanzen dieser Gruppe und die Auffindung kleiner Mengen derselben ist ganz besonders für die chemischen Prozesse in den Pflanzen sowie auch im Thiere von Wichtigkeit, so dass hier eine Methode, dieses zu erreichen, anzuführen passend scheint.

Setzt man zu einer Kalilösung schwefelsaures Kupferoxyd, so scheidet sich Kupferoxydhydrat aus, welches beim gelinden Erwärmen dunkelbraun wird, indem es sich in Kupferoxyd umändert. Ist in der Kalilösung Rohrzucker, Dextrin, Traubenzucker, Fruchtzucker, Milchzucker oder zerfliesslicher Zucker vorhanden, so erhält man eine dunkelblaue Auflösung, indem wahrscheinlich eine lösliche Doppelverbindung von schwefelsaurem Kali mit einer dieser Substanzen und Kupferoxyd sich bildet; ist Gummi, Inulin oder Stärke darin enthalten, so erhält man einen bläulichen Niederschlag, welcher beim Kochen nicht braun wird, ein Beweis, dass es eine Verbindung dieser Substanzen mit Kupferoxyd ist, worüber man sich auch durch Erhitzen und auf andere Weise überzeugen kann; Schwefelsäure enthält diese Verbindung nicht. Bei einigen Sorten Gummi ist der Niederschlag in reinem Wasser löslich, in alkalischem nicht; Stärke- und Inulinniederschlag und der von einigen Gummisorten sind in Wasser unlöslich. Die auflöslichen Verbindungen zersetzen sich mehr oder weniger leicht, indem das Kupferoxyd Sauerstoff an die damit verbundene Substanz abgiebt und sich in Kupferoxydul, welches sich ausscheidet, umändert. Ist $\frac{1}{100000}$ der Substanz in der Flüssigkeit enthalten, so erhält man noch einen sichtbaren Niederschlag, und bei $\frac{1}{1000000}$ sieht man, wenn man das Licht darauf fallen lässt, noch eine rothe Färbung. Fruchtzucker, Traubenzucker, Milchzucker und zerfliesslicher Zucker bewirken diese Reduktion schon innerhalb kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch, wenn die Auflösung erwärmt wird; Dextrin bewirkt sie erst bei einer Temperatur von 85° und reiner Rohrzucker erst bei der Kochhitze, und zwar allmählich, bei gewöhnlicher Temperatur aber erst nach einigen Tagen. Für diese und ähnliche Versuche wendet man am bequemsten eine Porzellanschale mit einem kupfernen Deckel a an, der

mit verschiedenen Löchern zum Einstellen von Röhren c in der Mitte mit einer Oeffnung zum Einbringen des Thermometers b versehen ist. Auf den Boden der Schale legt man ein Metallnetz e, damit die Röhren nicht in unmittelbare Berührung mit dem Boden kommen, die Schale füllt man bis i mit Wasser und erhitzt sie.



Die Holzfaser findet man, indem man die zu untersuchende Substanz in Schwefelsäure auflöst, wodurch sie in Dextrin umgeändert wird, und dann auf Dextrin prüft; auch Gummi und Stärke kann man durch Schwefelsäure in Dextrin und Traubenzucker umändern und dadurch prüfen. Man findet auf diese Weise, dass in dem Samen der Getreidearten kein Dextrin und Zucker enthalten ist, sondern dass sich diese erst beim Keimungsprozess oder durch Operationen, die man mit ihnen vornimmt, aus Stärke bilden, dass die Stärke im Magen und Darmkanal sich in Dextrin oder Zucker umändert, und dass diese sich in den Venen des Darmkanals und in dem Blut von da, bis es in die Lungen tritt, nachweisen lassen, aber nicht in dem Blut, was von der Lunge kommt, und nicht im ductus thoracicus, ferner dass die Zellen der Hefe und der meisten anderen Pilze nicht aus Holzfaser bestehen. Die Stärke erkennt man, wie schon angeführt ist, vermittelst Jod.

72.

Entwickelung von Pflanzen

in luftabgeschlossenem Raume.

Berl. Akad. Ber. 1845, S. 202—203; ein Auszug in B. J. 1847, S. 790.

Mitscherlich zeigte zwei Exemplare von Billbergia zebrina vor, welche in einem grossen gläsernen Gefäss, das vermittelst einer aufgeschliffenen Glasplatte und verschiedener Kitte vollkommen luftdicht verschlossen war, enthalten sind. Seit 1841 haben sie sich darin auf dieselbe Weise wie in freier Luft entwickelt. Das eine Exemplar hat in diesem Zustande geblüht, beide haben im Jahre 1842 angefangen Knospen zu treiben, die sich jetzt zu grossen, selbständigen Pflanzen entwickelt haben, deren Blätter denen der Mutterpflanze an Grösse gleichkommen und die von frischer grüner Farbe sind. Die Entwickelung dieser neuen Pflanzen hat also ganz auf Kosten der Mutterpflanze stattgefunden. Auf dem Boden des Gefässes ist Wasser befindlich, welches durch die Wurzeln den Blättern zugeführt wird, von

diesen verdampft, an den Wänden des Gefässes herunterrinnt und so den Wurzeln wieder zugeführt wird, wie bei den von Ward angegebenen Apparaten, bei diesen sowie bei den auf gewöhnliche Weise verschlossenen Glasgefässen findet mehr oder weniger eine Verbindung mit der Luft statt, die auch gewiss, der Kohlensäure wegen, nur bei wenigen Pflanzen, zu denen aber die der Gattung Billbergia und andere unter ähnlichen Verhältnissen wachsende Pflanzen gehören, auf längere Zeit fehlen darf. Link beobachtete Pflanzen, die in mit Glasstöpseln verschlossenen Gefässen ihre Blüthe entwickelten.

Ferner zeigte Mitscherlich Retorten und Kolben, einige mit Bier, andere mit Bier und Brot, andere mit Bier und Hefe; die Hälfte derselben war offen hingestellt, die andere Hälfte mit Filtrirpapier verschlossen, und zwar die Kolben mit einer doppelten Lage. In den offenen Gefässen hatten sich in kurzer Zeit Schimmel und ähnliche Pflanzen gebildet; in den mit Papier verschlossenen war keine weitere Veränderung eingetreten, als dass in denjenigen, in welchen die Hefe enthalten war, sich auch Kahm gebildet hatte, aber seit einem Jahre keine Spur von Schimmel oder von Pflanzen, die in den offenen Gefässen beobachtet wurden. Dieser leicht zu wiederholende Versuch zeigt, dass die Hefe sich nicht in Schimmel und andere Pflanzen dieser Art verändert, und dass sogar eine einzige Lage von porösem Filtrirpapier, wenn man eine Retorte wählt, hinreichend ist, um den Samen dieser Pilze abzuhalten, und sie also in den gewöhnlichen Fällen ohne Samen nicht entstehen können.

73.

Ueber die Bestimmung

der Asche der Hefe und ähnlicher Körper.

Berl. Akad. Ber. 1845, S. 236—244; ausserdem veröffentlicht in J. prakt. Chem. 36, 1845, S. 231—238; J. Pharm. 9, 1846, S. 156—157; ein Auszug B. J. 1847, S. 280 u. 285.

Die Bestimmung des Rückstandes, welchen die Hefe nach der Verbrennung zurücklässt, ist, weil er aus leicht schmelzbaren phosphorsauren Salzen besteht, schwieriger, wie bei anderen Aschen, und schon die Zerkleinerung der Hefe, die man für diese Bestimmungen sowie für die Analyse derselben vornehmen muss, bietet besondere Schwierigkeiten dar. Der Verfasser wendet dazu einen Apparat an, bei welchem dasselbe Prinzip, welches bei den gewöhnlichen Kaffeemühlen angewendet wird, auf eine für wissenschaftliche Untersuchungen nothwendige Weise ausgeführt ist, und womit man ohne Verlust der Substanz zuerst grobes und zuletzt Pulver von der grössten Feinheit erhalten

kann, indem die einander gegenüberstehenden, konisch nach unten gehenden Schneiden mit einer Schraube gestellt werden können. Mit diesem Apparat kann man insbesondere Pflanzensamen, scharf getrocknet oder geröstet, wie man sie so häufig zu Untersuchungen anzuwenden hat, am zweckmässigsten zerkleinern. Bei genauen Bestimmungen darf man, wenn die Aschen zusammenschmelzen und zusammensintern, weder hessische Tiegel, Porzellangefässe noch Platingefässe anwenden. In hessische Tiegel ziehen sich die schmelzenden Massen hinein, Porzellan wird durch sie zersetzt. Saure phosphorsaure Salze, Kohle und Platin miteinander erhitzt, geben Phosphorplatin, und wenn die Asche Kali, Kalkerde und Kieselerde enthält, so haftet das Glas, welches sich bildet, fest am Platin, und es bildet sich leicht Kieselplatin. Ausserdem findet die Verbrennung der Kohle in diesen Gefässen nur höchst schwierig statt. Bei der hohen Temperatur, die man anwenden muss, müssen bei dieser Verbrennungsweise die phosphorsauren Salze unter Abscheidung von Phosphor, der sogleich verbrennt, sich zerlegen, wie Erdmann dies auch nach einer mündlichen Mittheilung durch direkte Versuche gefunden hat. Ist hinreichend Kieselsäure gegenwärtig, so kann sogar alle Phosphorsäure ausgeschieden und zerlegt werden. Diese Uebelstände vermeidet man, wenn man die Verbrennung in einem Glasrohr auf Silberblech in einem Sauerstoffstrom vornimmt. Da aber da, wo Silber und Glas miteinander in Berührung kommen, Silber sich oxydirt, so muss man das Silberblech mit einem Platinblech umgeben. Das Silberblech legt man zuerst so zusammen, dass es die Form eines Nachens hat, und um dasselbe das Platinblech so, dass das Silber das Glas nirgends berühren kann, beide wägt man, schüttet dann die zu verbrennende Substanz hinein, wägt wieder und schiebt den Nachen in ein Glasrohr, dessen Durchmesser ungefähr $\frac{3}{4}$ Zoll ist, und wovon man das eine Ende mit einem Apparat, aus welchem sich Kohlensäure entbindet, und das andere Ende mit einer Vorlage verbindet. Das Glasrohr wird vermittelst einer hessischen Lampe sehr allmählich erhitzt, und zuletzt wird die Temperatur bis zum sehr schwachen Rothglühen unter fortdauerndem Darüberströmen der Kohlensäure gesteigert, bis keine Destillationsprodukte mehr erhalten werden. Das Rohr ist nach der Vorlage hin etwas geneigt, damit in dieselbe die Destillationsprodukte abfliessen können; zwischen dem Entbindungsrohr und der Substanz verdichtet sich wegen der herüberströmenden Kohlensäure keine Spur derselben. Nach vollendeter Destillation verbindet man das Rohr sogleich mit einem Gasbehälter, in welchem Sauerstoff enthalten ist und lässt diese darüber strömen. Der vorderste Theil der Substanz entzündet sich, sowie Sauerstoff hinzukommt, ohne die mindeste Detonation oder Störung, welche kaum zu vermeiden ist, wenn man

nicht vorher Kohlensäure darüber geleitet hat. Beim Zuleiten des Sauerstoffs richtet man sich nach dem Verbrennungsprozess, der so langsam als möglich von statten gehen muss. 12 g Hefe und ebenso viel Getreidekörner kann man auf diese Weise innerhalb einer Stunde vollständig verbrennen. Nach Beendigung des Verbrennungsprozesses wägt man das Silber- und Platinblech mit dem Rückstand wieder und bestimmt so das Gewicht desselben. Das Silberblech mit dem Rückstand bringt man alsdann in einen Kolben und löst es in verdünnter Salpetersäure auf. Ist die kohlenhaltige Substanz schmelzbar, wie die Hefe, so kann sich etwas Kohlensilber bilden, welches an dem Platin anhaftet, sich davon aber leicht durch Auflösen in Salpetersäure trennen lässt. Sollte sich in Salpetersäure etwas nicht auflösen, so trennt man dies durch Filtration und digerirt das Ungelöste längere Zeit mit sehr konzentrirter Salzsäure, wodurch saures phosphorsaures Kali, wenn es durch Schmelzen unlöslich geworden ist, aufgelöst wird. Die salpetersaure Auflösung fällt man dann mit dieser Lösung oder mit Salzsäure, filtrirt sie und die filtrirte Flüssigkeit dampft man im Wasserbade zur Trockne ab und löst den Rückstand, wozu man so wenig Säure als möglich hinzusetzt, wieder in Wasser auf. Sollte dabei ein in Säuren unlöslicher Rückstand bleiben, so ist dieser, wie das, was beim Auflösen in Salpetersäure und Salzsäure zurückblieb, Kieselsäure oder fremde Beimengungen, z. B. Sand; die Kieselsäure trennt man von dieser durch Kochen mit einer Kalilösung. Die Hefe enthält keine Kieselsäure. Die Lösung versetzt man mit Ammoniak; phosphorsaure Kalkerde, phosphorsaure Ammoniakmagnesia, phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde werden gefällt, welchen Niederschlag man alsdann in Essigsäure auflösen kann, welche die phosphorsaure Thonerde und das phosphorsaure Eisenoxyd*) ungelöst zurücklässt, die beiden anderen Verbindungen aber auflöst, aus welcher Auflösung man den Kalk durch Oxalsäure und die Magnesia als phosphorsaures Doppelsalz mit Ammoniak wieder fällen kann. Durch Ammoniak wird die phosphorsaure Kalkerde sowie die phosphorsaure Baryterde, selbst wenn ein Ueberschuss von Säure so viel als möglich vermieden wird, nicht vollständig gefällt,

*) Das phosphorsaure Eisenoxyd ist zwar in Essigsäure unlöslich, aber löslich in einer Flüssigkeit, die essigsaures Eisenoxyd aufgelöst enthält und zwar mit intensiv rother Farbe. Aus dieser Auflösung kann man es durch Phosphorsäure oder eine andere Säure fällen, indem man die essigsaure Verbindung zerlegt. Diese Trennung des phosphorsauren Eisenoxyds sowie auch die der phosphorsauren Thonerde verdankt der Verfasser einer Mittheilung des Herrn Professor F. Schulze, welche er schon vor längerer Zeit mündlich von ihm erhalten hatte und die er später bekannt gemacht hat (Journ. f. praktische Chemie, Bd. 21, S. 387); die Unlöslichkeit des phosphorsauren Bleioxyds in Essigsäure hat er selbst schon früher zur Bestimmung der Phosphorsäure benutzt.

welches noch neulich von Rammelsberg wieder bemerkt worden ist; Oxalsäure gab dem Verfasser in einer solchen ausgefällten Flüssigkeit stets einen Niederschlag, ja bei einem geringen Gehalt an phosphorsaurer Kalkerde und einem grossen von Ammoniaksalzen kann alle Kalkerde in der Flüssigkeit bleiben, man muss daher stets die etwa aufgelöste Kalkerde noch mit Oxalsäure fällen und bestimmen. Ferner löst die Essigsäure zuweilen die phosphorsaure Kalkerde vollständig, zuweilen unvollständig. Dieses beruht auf der Bildung einer krystallisirten, phosphorsauren Kalkerde, die in Essigsäure unlöslich ist. Diese Verbindung erhält man sehr leicht, wenn man phosphorsaure Kalkerde in Salzsäure löst, sie mit Ammoniak fällt und die Fällung durch konzentrirte Essigsäure wieder auflöst; sollte die Fällung nicht vollständig aufgelöst werden, so filtrirt man rasch. Lässt man die klare Auflösung eine Zeit lang stehen, so sondert sich langsam, erwärmt man sie, rasch phosphorsaure Kalkerde in Krystallen aus, welche in Essigsäure unlöslich sind. Dass ein krystallisirter Körper in einer Flüssigkeit unlöslich ist, worin er gelöst selbst leicht löslich ist, ist eine häufig vorkommende Erscheinung. Versetzt man eine Nickel- oder Kobaltlösung von einer gewissen Konzentration mit Oxalsäure, so bleibt das oxalsaure Nickel- oder Kobaltoxyd eine Zeit lang gelöst, sondert sich dann als krystallinisches Pulver aus, und wenn man hierauf auch das Hundertfache von der Lösung an Wasser hinzufügt, so löst sich der krystallinische Niederschlag nicht wieder auf. Ein nicht krystallinischer Körper löst sich häufig nach und nach in der geringen Menge eines Lösungsmittels auf, indem das Aufgelöste fortwährend herauskrystallisirt, und so ändert sich ein solcher Niederschlag in Krystalle um. Auch die geglühte, phosphorsaure Kalkerde, z. B. die der Knochen, ist nicht in Essigsäure löslich.

Noch eine Schwierigkeit verursacht die Löslichkeit des phosphorsauren Magnesiaammoniaks in Wasser, wenn darin keine phosphorsauren Salze enthalten sind; hat man jedoch nur eine geringe Menge derselben auszuwaschen und nimmt ein sehr kleines Filtrum, so ist die Magnesia, die sich löst, und die man mit den Alkalien erhält, kaum zu bestimmen.

Die mit Ammoniak gefällte Auflösung wird wieder mit Salzsäure ein wenig übersättigt und dann mit einer Auflösung von Eisenchlorid versetzt, von welcher man ermittelt hat, wieviel Eisenoxyd sie giebt, wenn sie mit Ammoniak gefällt wird, indem man also die von Berthier für die Bestimmung der Phosphorsäure im Allgemeinen gegebenen Vorschriften auf diesen besonderen Fall anwendet. Der Verfasser hat zu diesem Zweck genau bestimmt, wie viel eine gewogene Menge eines Drahts an Eisenoxyd giebt, und wendet Stücke von demselben Draht an und zwar ebenso viel an Eisen als der Rückstand an phosphor-

sauren Salzen beträgt, und löst es in Salzsäure und Salpetersäure auf. Die Flüssigkeit wird dann mit Ammoniak versetzt, wodurch basisch phosphorsaures Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat gefällt werden. Diese trennt man durch Filtration und glüht sie; was sie mehr wiegen als das reine Eisenoxyd, welches man erhalten sollte, ist Phosphorsäure. Die Flüssigkeit selbst wird in einer Porzellanschale abgedampft und zur Verjagung des Salmiaks und salpetersauren Ammoniaks stark erhitzt; darauf wird nach der von Berzelius angegebenen Methode durch Quecksilberoxyd das Chlormagnesium, wenn nämlich beim Auswaschen phosphorsaure Magnesia sich gelöst haben sollte, in Magnesia umgeändert und diese durch Filtriren, Glühen und Wägen bestimmt. Die Auflösung der Chlormetalle wird abgedampft, geschmolzen und gewogen, dann in sehr wenig Wasser gelöst, mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt, die vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirte Flüssigkeit wird eingedampft und der Rückstand mit Alkohol übergossen, welcher die Natriumverbindung löst. Diese Lösung wird im Wasserbade zum Trocknen abgedampft. Der Rückstand wird zu wiederholten Malen mit Alkohol übergossen, den man im Wasserbade wieder verdampft, wobei der grösste Theil des Platins sich metallisch abscheidet; zuletzt erhitzt man den Rückstand bis zur vollständigen Zerstörung des Platinchlorids, zieht ihn mit Wasser aus und dampft die filtrirte Lösung ein, glüht und wägt das Zurückbleibende. Man darf es nur dann als Chlornatrium ansehen, wenn es sich in einer Platinchloridlösung, die man mit Alkohol versetzt, auflöst und, mit Schwefelsäure stark geglüht, ein in Wasser leicht lösliches Salz giebt, welches beim Verdampfen an der Luft Krystalle giebt, welche an der Luft vollständig verwittern und zerfallen. In sehr vielen Analysen glaubte man, weil man diese Vorsichtsmaassregeln versäumt hat, einen Natrongehalt erhalten zu haben, während keine Spur davon in der untersuchten Substanz vorhanden war.

Obgleich bei dieser Art der Verbrennung die sauren phosphorsauren Salze nicht durch Kohle reduzirt werden, indem nämlich die zur Verbrennung nöthige, hohe Temperatur durch die Verbrennung der Kohle im Sauerstoffgas selbst erzeugt wird, also unter Umständen, wobei keine Reduktion der Phosphorsäure stattfinden kann, so ist die Untersuchung der Destillationsprodukte auf Phosphorsäure nicht zu versäumen; sehr wichtig ist es aber, sie auf Salzsäure, Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff zu prüfen; denn wenn Chlormetalle in der zu verbrennenden Substanz enthalten waren, so würden diese bei Gegenwart von sauren phosphorsauren Salzen, und bei der fortdauernden Bildung von Wasser beim Verbrennungsprozess in Salzsäure zerlegt.

Bei Verbrennung von Samen kann man eine grössere, gewogene Menge erst schwach verkohlen, dann eine Portion nach der anderen

auf die angegebene Methode verbrennen, um grössere Quantitäten Asche zu erhalten. Sollte ein Theil Kohle, ohne eine sehr hohe Temperatur anzuwenden, nicht verbrannt werden können, so zieht der Verfasser es vor, den Rückstand in Säuren zu lösen, die durch Filtration getrennte Kohle für sich zu verbrennen und die Menge des Restes aus der Summe der Bestandtheile zu bestimmen.

Die Hefe, welche der Verfasser nach dieser Methode untersucht hat, war im Chlorzinkbade bei etwas über 120° getrocknet. Bei dieser Temperatur verliert sie das Wasser, welches sie, ohne sich zu zersetzen, abgeben kann. Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure oder schweflichte Säure fanden sich nicht unter den Destillationsprodukten, Schwefelsäure hatte der Verfasser früher einmal bei der Oxydation der Hefe durch Salpetersäure gefunden, später bei mehreren Versuchen weder unter den Destillationsprodukten noch unter den Oxydationsprodukten durch Salpetersäure wiederfinden können, so dass sie unstreitig von einer fremden Beimengung herrührte, und der Hefe selbst als wesentlicher Bestandtheil weder Schwefelsäure noch schwefelsaure Salze zugehören. In der Asche der Hefe waren von Säuren nur Phosphorsäure, und von Basen nur Kalkerde, Magnesia und Kali enthalten, kein Eisenoxyd und keine Thonerde. Frische Oberhefe von der Presshefebereitung hinterliess beim Verbrennen 7,65 pCt. Rückstand, in 100 Theilen fand der Verfasser

41,8 Phosphorsäure,
39,5 Kali,
16,8 phosphorsaure Magnesia, $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g}^2\,\ddot{\overline{\mathrm{P}}}$,
2,3 phosphorsaure Kalkerde, $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}^2\,\ddot{\overline{\mathrm{P}}}$.

Er erhielt eine Spur Kieselsäure und durchaus kein Natron; ist die Phosphorsäure darin zu einem neutralen und einem sauren Salze verbunden, so enthält er 40,3 saures phosphorsaures Kali, $\dot{\mathrm{K}}\ddot{\overline{\mathrm{P}}}$ und 41,0 neutrales phosphorsaures Kali.

Frische Unterhefe hinterliess bei Verbrennen in einem Versuch 7,51, in einem anderen 7,66 pCt. Rückstand, in 100 Theilen desselben fand der Verfasser

39,5 Phosphorsäure,
28,3 Kali,
22,6 phosphorsaure Magnesia, $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g}^2\,\ddot{\overline{\mathrm{P}}}$,
9,7 phosphorsaure Kalkerde, $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}^2\,\ddot{\overline{\mathrm{P}}}$.

Er enthält, wenn die Phosphorsäure mit dem Kali zu einem neutralen und sauren Salze verbunden ist, 60,0 saures phosphorsaures Kali, $\dot{\mathrm{K}}\ddot{\overline{\mathrm{P}}}$ und 7,8 neutrales, $\dot{\mathrm{K}}^2\,\ddot{\overline{\mathrm{P}}}$.

Durch Ausziehen mit Alkohol und Wasser erhielt der Verfasser zu wiederholten Malen saures phosphorsaures Kali in bestimmbaren Krystallen aus dieser Hefe, und die saure Reaktion der Hefe und des Waschwassers derselben rührt, zum Theil wenigstens, wenn nicht ganz, von diesem Salze her.

Bier, wovon diese Hefe gewonnen war, gab, nachdem es abgedampft und der Rückstand verbrannt worden war, 0,307 pCt. Asche, welche bei einer hohen Temperatur zusammenschmolz; in 100 Theilen derselben waren enthalten:

20,0 Phosphorsäure,
40,8 Kali,
0,5 Natron,
20,0 phosphorsaure Magnesia, $\dot{Mg}^2\ddot{\overline{P}}$,
2,6 phosphorsaure Kalkerde, $\dot{Ca}^2\ddot{\overline{P}}$,
16,6 Kieselsäure.

Ein Theil des Kalis ist im Bier unstreitig mit einer Säure, welche beim Verbrennen zerstört wird, verbunden, so dass saures phosphorsaures Kali im Bier enthalten sein mag. Das Natron ist als Chlornatrium im Bier enthalten, da es als solches in den Samen in sehr geringer Menge vorkommt. Nicht ohne Interesse ist es, dass durch Wasser aus der Gerste Kieselsäure sich ausziehen lässt.

Die Zusammensetzung der Asche der Hefe ist für die Bestimmung der für die Entwickelung einer Pflanze wesentlichen unorganischen Bestandtheile von besonderer Wichtigkeit, weil die Hefe sich mitten in einer Flüssigkeit entwickelt, aus welcher sie nur diejenigen Substanzen aufnimmt, welche ihr nothwendig sind; von ihr fremden Substanzen, welche in der Flüssigkeit gelöst sind, kann sie nur so viel aufnehmen, als in dem Theil der Flüssigkeit, womit sie getränkt ist, enthalten sind, welches in diesem Falle höchst unbedeutend ist. Die Hefe verhält sich also wie jene unter der Oberfläche des Wassers wachsenden Pflanzen, deren Asche Herr Nordmann untersucht und wovon der Verfasser der Akademie schon berichtet hat. (Bericht vom Januar 1843.) Die Asche von Pflanzen, welche in einem feuchten Boden oder im Wasser wachsen und aus demselben hervorragen, nehmen, indem sie grosse Massen von Wasser verdunsten, mit dem Wasser verschiedene Salze auf, die, wie aus Saussures Versuchen folgt, von sehr verschiedener Natur sein können, für die Pflanze nicht wesentlich sind, und die nicht aus ihr wieder ausgeschieden werden, wie wir dieses auch aus Untersuchungen von Pflanzen wissen, die auf frischgedüngtem Boden und die auf einem Boden, der nach der Düngung schon mehrere Früchte getragen hat, wachsen. Pflanzen dieser Art, selbst wenn sie auf einem

Boden wachsen, der seit langer Zeit nicht gedüngt ist, können nichts entscheiden, da das Wasser, welches ihre Wurzeln aufnehmen, dem Quell- und Brunnenwasser ähnlich zusammengesetzt ist, was auf nicht berechenbare Zeiten gewisse Salze in einem konstanten Verhältniss gelöst enthält. So können Kochsalz und andere Natriumverbindungen besonders sich in Pflanzen vorfinden, die in den Gegenden von Mexico oder Ungarn wachsen, in welchen aus dem Boden Kochsalz oder Soda auswittert.

Eine andere wichtige Frage ist, in welchem Verhältniss die phosphorsauren Salze zu den stickstoffhaltigen Bestandtheilen derselben, welche zur Gruppe des Eiweisses gehören, stehen. Aus der Untersuchung der Asche vom Samen der Gerste und des Weizens scheint zu folgen, dass die stickstoffhaltigen Verbindungen derselben in die Hefe übergehen, und dass diese als wesentlichen Bestandtheil nicht Phosphor, wie dies für alle ähnlichen Verbindungen im hohen Grade unwahrscheinlich ist, sondern phosphorsaure Salze enthalten, also analog jenen Verbindungen des Eiweisses zusammengesetzt sind, welche vor längerer Zeit von C. G. Mitscherlich untersucht worden sind, oder der Verbindung der leimgebenden Substanz mit phosphorsaurer Kalkerde, woraus wahrscheinlich die Knochen bestehen. Der Verfasser wird in seiner Abhandlung über die Hefe auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Hierüber äussert sich Berzelius im vorstehend angegebenen Auszug:

...Mitscherlich hat auf die Fehler aufmerksam gemacht, welche bei Untersuchungen begangen werden können, wenn man die unorganischen Körper bestimmen will, welche in organischen Stoffen enthalten sind, und welche nach deren Verbrennung die Asche davon bilden. Er hat dieses durch eine Untersuchung der Asche von Hefe und vom Getreide dargestellt.

Weiter sagt Berzelius an der zweiten angegebenen Stelle:

...Ich habe geglaubt, diese analytische Angabe ausführlich mittheilen zu müssen, seitdem man angefangen hat eine grosse Anzahl von Aschenanalysen anzustellen zur Stütze für theoretische Betrachtungen in der Pflanzenphysiologie oder für Ideen in Bezug auf den Ackerbau. Viele davon haben sicher, infolge des Unterlassens der hier angeführten Vorsichtsmaassregeln, weniger zuverlässige Resultate gegeben....

74.

Zusammenhang

zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Brechungsverhältniss der Körper.

Berl. Akad. Ber. 1846, S. 86. (19. März. Gesammtsitzung der Akademie.)

Mitscherlich las den ersten Theil einer Abhandlung über den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Brechungs- und Zerstreuungsverhältniss der Körper und zeigte die zu den Untersuchungen angewandten Instrumente vor. Der Bericht darüber wird später gedruckt werden.

Die Drucklegung fand bis jetzt nicht statt, das Manuskript befand sich bei den von Mitscherlich hinterlassenen Papieren und wird nachstehend wortgetreu wiedergegeben.

75.

Ueber den Zusammenhang

zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Brechungsverhältniss der Körper.

Die genaue Bestimmung des Brechungsverhältnisses beginnt erst mit der Entdeckung des Gesetzes dieses Verhältnisses, welches von Snellius nach Huygens zuerst durch Versuche ermittelt wurde, und wofür Descartes nur den einfacheren Ausdruck gegeben hat. Die Brechung der Luft wurde zuerst unter Halleys Leitung von Hansteen bestimmt. In ein hohles Prisma von Messing wurden zwei Gläser eingesetzt, der Winkel, welchen sie bildeten, gemessen; er betrug 64°, und durch diese Gläser wurde ein entferntes Zeichen beobachtet. Mit einer Kompressionspumpe wurde das Doppelte und Dreifache an Luft hineingepumpt und die Ablenkung bestimmt. Er fand das Brechungsverhältniss des luftleeren Raumes zur Luft wie 1 : 1,000266, Biot wie 1 : 0,000294, und dass es sich wie die Dichtigkeit der Luft verhalte (proportional der Dichtigkeit sei). Ausserdem bestimmte er vermittelst eines Prismas das Brechungsverhältniss einer grossen Anzahl flüssiger Substanzen; das des Wassers fand er 1,3359. Aus diesen Versuchen folgerte er schon, dass die Körper nicht nach dem Verhältniss ihres spezifischen Gewichts brechen, sondern dass es dabei auf eine

ihnen eigene Eigenschaft ankomme. Auf die Zerstreuung des Lichtes wurde bei diesen Versuchen nicht Rücksicht genommen. Diese untersuchte zuerst Newton und bewies, dass das von Snellius entdeckte Gesetz für die verschiedenen Strahlen von ungleicher Brechung streng gültig sei. Newton stellte das Prisma so, dass die geringste Ablenkung des Strahles stattfindet, der einfallende und austretende Strahl also gleiche Neigung mit den Flächen des Prismas bilden; mit einem Goniometer bestimmte er den Brechungswinkel. Für Flüssigkeiten wandte er ein hölzernes Prisma an, worin er zwei Spiegelgläser, welche miteinander 90° machten, eingesetzt hatte. Der jüngere Euler führte einen Versuch seines Vaters aus. (Mémoires de l'Acad. de Berlin, 1762, p. 302.) Das Brechungsverhältniss der Luft zum Wasser fand er 1,3358. Der Herzog von (Name unleserlich) legte Glasplatten mit parallelen Flächen unter ein zusammengesetztes Mikroskop und bestimmte, um wieviel er das Mikroskop ausziehen musste, wenn er einen Gegenstand durch die Platte, für den er nachher ohne Platte das Mikroskop eingestellt hatte, deutlich sah. Wenn die Auszugslänge a ist und die Dicke der Platte b, so ist das Brechungsverhältniss $= \frac{b}{b-a}$. Brewster wandte gleichfalls für die Bestimmung des Brechungsverhältnisses von Flüssigkeiten ein Mikroskop an; statt der gewöhnlichen Objektivlinsen wandte er ein doppelt konvexes Glas an, worüber er in einer geringen Entfernung ein ebenes Glas befestigte, und zwischen diese beiden brachte er die zu bestimmende Flüssigkeit, die eine plankonvexe Linse bildete. Um das Brechungsvermögen von festen Körpern zu bestimmen, setzte er diesen in Bruchstücken zu Cassiaöl oder zu einem Gemenge desselben mit Olivenöl; ist ihre Brechung und die der Flüssigkeit dieselbe, so sieht man, wenn man das Gemenge in das Objektglas des Mikroskopes bringt, irgend ein Objekt deutlich; das Brechungsvermögen der Flüssigkeit bestimmte er wie vorher und diese war dann auch die des festen Körpers.

Bei gasförmigen Substanzen wandten Arago und Biot ein Prisma an und bestimmten die Ablenkung mittelst eines Kreisinstrumentes. Dulong ging von dem durch Hansteen schon wahrgenommenen, aber durch Arago und Biot und ihn vermittelst genauer Versuche bewiesenen Gesetz aus, dass die Brechungsverhältnisse sich wie die Dichtigkeiten bei einem und demselben Gase verhielten, und verdünnte die Gasarten soweit in einem Prisma von 145°, bis ein entferntes Zeichen durch dasselbe mit einem Fernrohr an derselben Stelle erschien, wo es durch das Prisma, mit Luft gefüllt, gesehen wurde. Beim Wasserstoff- und Sauerstoffgase, welche das Licht weniger brechen als

die Luft, wurde das Prisma zuerst damit gefüllt, dann der Stand des Zeichens beobachtet, darauf wurde das Prisma mit Luft gefüllt und dann die Luft verdünnt. Bei einem Prisma von 145° betrug die Ablenkung, die Biot und Arago bestimmten, ungefähr 5′; von einem Tage zum anderen beobachteten sie eine Differenz von 16″, also von $\frac{16}{300}$ des ganzen Werthes, die sie dem Dampf, welcher sich aufs Prisma abgesetzt haben konnte, zuschrieben; Dulong glaubt seine Messungen bis auf $\frac{1}{700}$ verbürgen zu können, wobei es jedoch nöthig ist, dass das Zeichen bis auf $\frac{1}{4}$ genau eingestellt war und der Apparat sich gar nicht verändert habe.

In neuerer Zeit haben Becquerel und Cahours, indem sie sich der Methode von Brewster bedienten, und Deville, welcher ein Prisma und Kreisinstrument anwandte, das Brechungsverhältniss einer grossen Anzahl von Flüssigkeiten bestimmt. Die genauesten Versuche sind von Frauenhofer und Rudberg angestellt. Frauenhofer wandte ein Kreisinstrument und Prisma an und benutzte homogenes Licht, welches er durch Brechung vermittelst eines Prismas erhielt, Rudberg benutzte die Streifen des Spektrums; sehr zu bedauern ist es, dass sie nur so wenig Brechungsverhältnisse ermittelt haben. Die Bestimmungen von Frauenhofer über die Brechungsverhältnisse des Wassers habe ich bei meinen Untersuchungen zu Grunde gelegt.

Schon aus den ältesten und rohen Versuchen ging mit Bestimmtheit hervor, dass zwischen dem spezifischen Gewicht verschiedener Körper und dem Brechungsverhältniss kein Zusammenhang aufzufinden sei, und durch die neuen Untersuchungen hat sich zwischen diesem und der Zusammensetzung gleichfalls keine Verbindung auffinden lassen. Newton ist weder zu loben noch zu tadeln, dass er ein grosses Brechungsverhältniss für einen Beweis der Brennbarkeit ansah; die Untersuchung der chemischen Natur des Diamants schien diese Meinung zu bestätigen, die des Alkohols und des Aethers, die ein geringes Brechungsvermögen haben, und die des chromsauren Bleioxyds, welches das Licht stärker bricht als der Diamant, haben sie widerlegt.

Die Untersuchungen von Biot, Arago und Dulong, welche mit der besonderen Rücksicht angestellt wurden, einen Zusammenhang zwischen dem Brechungsverhältniss und der Zusammensetzung zu entdecken, haben besonders Dulong zu der Erklärung veranlasst, dass ein solcher daraus nicht abzuleiten sei. Wenn das Brechungsverhältniss der Luft = 1,000294, so ist nach Dulong das des Sauerstoffs 1,000272, das des Wasserstoffs 1,000138 und das des Stickstoffs 1,000300. Verhielten die Brechungsverhältnisse sich wie die Anzahl der Atome, so müssten sie gleich sein oder wenigstens müsste ein einfaches Ver-

hältniss stattfinden; beides ist nicht der Fall. Aber auch das Brechungsverhältniss der Verbindungen ist nach diesen Untersuchungen wohl nicht einmal dem der darin enthaltenen Substanzen gleich; das des Ammoniakgases beträgt 1,000385 und das des darin enthaltenen Stickstoffs und Wasserstoffs 1,000354, das des Stickstoffoxyds 1,000296 und das der Bestandtheile 1,000303, das des Stickstoffoxyduls 1,000436 und das der Bestandtheile 1,000503. Arago und Petit*) haben sogar beim Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Salzäther gefunden, dass das Brechungsvermögen beim Uebergang aus dem flüssigen Zustand in den gasförmigen mit der Dichte abnahm; wenn es im flüssigen 3 betrug, war es im gasförmigen 2 beim Schwefelkohlenstoff. Legt man die Bestimmungen von Dulong zu Grunde, so beträgt das Brechungsverhältniss des gasförmigen Schwefelkohlenstoffs 1,00150 und des gasförmigen Aethers 1,00153; nimmt man das des flüssigen Schwefelkohlenstoffs zu 1,678 und des flüssigen Aethers zu 1,357, so müsste danach das des Schwefelkohlenstoffs 1,00182 und des Aethers in gasförmigem Zustande 1,00165 betragen, da der Schwefelkohlenstoff 372,4, der Aether 216,8 mal leichter in luftförmigem als in flüssigem Zustande ist. Beim Aether beträgt also das Brechungsverhältniss im gasförmigen Zustande $\frac{1}{10}$, beim Schwefelkohlenstoff $\frac{16}{91}$ weniger als im flüssigen. Die Versuche selbst sind freilich unter sehr ungünstigen Umständen angestellt; die Dichtigkeit der Dämpfe beider Substanzen ist nur durch ihre Tension bestimmt; eine geringe Verschiedenheit der Temperatur innerhalb und ausserhalb des Prismas kann einen grösseren Unterschied machen, und wenn das Anhaften von Dämpfen an Glasoberflächen von Einfluss ist, so ist dies bei diesen Versuchen am bedeutendsten gewesen.

Vor längerer Zeit habe ich besonders bei den krystallisirten Verbindungen ein Verhältniss zwischen der Zusammensetzung und dem Brechungsverhältniss aufzusuchen mich bemüht; da ich aber beim Gyps und einigen anderen Körpern eine sehr grosse Veränderung in dem Verhältniss der doppelten Brechung zur einfachen durch die Wärme beobachtete, so habe ich diese Untersuchung damals aufgegeben. Als ich aber neulich bei dem weinsteinsauren und traubensauren Ammoniak-Natron dieselbe einfache und doppelte Brechung fand und dieselbe einfache bei mehreren isomerischen Substanzen, so bin ich dadurch zu neuen Versuchen ermuthigt worden. Auch bestärkten mich in diesem Vorsatz Beobachtungen über einige schon vorhandene Thatsachen. Das Wasser nimmt, wenn es sich in Wassergas umändert, auf 0° und 760mm berechnet, einen 1243fach grösseren Raum ein; ist das Brechungs-

*) Ann. d. Chem. u. Phys. I, S. 1.

verhältniss abhängig von der Dichtigkeit, so beträgt das des Wassergases für die Linie C 1,0002669, für die Linie H 1,0002769, für die Linie B 1,0002663; berechnet man es aus dem Brechungsverhältniss des Sauerstoffgases 1,000272 und dem des Wasserstoffs 1,000138, wie es Dulong gefunden hat, so erhält man 1,000274, so dass also hier in der That so genau, wie es durch Versuche dargethan werden kann, dieses Brechungsverhältniss sich wie die Zusammensetzung verhält. Berechnet man das Brechungsverhältniss des Kohlenstoffs aus dem des Sauerstoffs und der Kohlensäure, so erhält man 1,000354, aus dem des Sauerstoffs und Kohlenoxydgases, so erhält man 1,000408, aus dem des Stickstoffs und Cyans, so erhält man 1,000534; zwischen den ersteren beiden findet anscheinend kein einfaches Verhältniss statt, dagegen verhält das der ersteren sich zum letzteren wie 354 : 534 = 2 : 3; berechnet man nun das Brechungsverhältniss des Kohlenstoffes aus dem Grubengas und dem Aetherin (Aethylen), so erhält man 1,000334 und 1,000402, wovon das erstere nahe mit dem aus der Kohlensäure und das zweite sehr genau mit dem aus dem Kohlenoxydgas berechneten übereinstimmt.

Von diesen Betrachtungen ausgehend, schien es mir nothwendig, zuerst alle die Umstände zu ermitteln, welche auf das Brechungsverhältniss der Körper Einfluss haben können; die Wärme, besonders die latente Wärme bei dem Uebergang aus einem Aggregatzustand in den anderen, die Wärme, welche bei chemischen Verbindungen sich ausscheidet, die Zusammenziehung und Ausdehnung, welche bei chemischen Verbindungen und bei Auflösungen stattfindet, und besonders schien es mir nothwendig, die Substanzen nach den chemischen Gruppen zu untersuchen.

Für diese Bestimmungen ist die Ermittelung sehr kleiner Werthe, eine kurze Dauer der Beobachtung, ein einfacher Apparat und mancherlei Vorrichtungen an den Theilen, worin die Substanzen enthalten sind, nothwendig. Die von Frauenhofer angewandte Methode würde zwar die gehörige Genauigkeit gegeben haben, wäre aber nur für sehr wenige Fälle anzuwenden gewesen.

Bei fast allen Versuchen habe ich bestimmt, um wieviel eine Substanz stärker gebrochen wird als eine andere, fast nie die ganze Ablenkung des gebrochenen Strahles. Wasser und Rüböl reichten fast zu allen Versuchen, besonders zu den wichtigsten, aus; beim Wasser habe ich die Bestimmungen von Frauenhofer benutzt und nur die Korrektionen, welche die Temperatur erfordert, ermittelt, das Rüböl habe ich selbst bestimmt.

Der Apparat, welchen ich verwendet habe, besteht aus zwei ganz gleichen Fernrohren, zwischen welche die Substanzen gebracht werden.

Die Fernrohre haben eine Fokaldistanz von 9 Zoll, sie sind unverrückbar auf Lagern auf einer Marmorplatte so befestigt, dass ihre Axen eine gerade Linie bilden; ihre Objektive sind 6 Zoll voneinander entfernt. In dem Brennpunkt von jedem Fernrohr ist ein Mikrometer, dessen Fadenkreuz, wie bei ähnlichen Instrumenten der Astronomen, im Fokus des Objektives eingestellt wird, so dass die davon ausgehenden Strahlen, wenn sie durch das Objektiv hindurchgegangen sind, also zwischen den Objektiven, parallel sind. Das Fernrohr, womit beobachtet wird, hat noch ein zweites Mikrometer, welches sich in derselben Ebene bewegt wie das erstere; mit dem einen wird gemessen, das andere dient oft als ein Versicherungsmittel. Das Mikrometer, welches beobachtet wird, hat in der Mitte ein Kreuz und zu beiden Seiten zwei Doppelfäden; der eine Doppelfaden ist vom anderen so weit entfernt, dass sie nahe den Rändern im Felde des Beobachtungsfernrohres erscheinen. Das Mikrometer des Beobachtungsfernrohres hat in der Mitte ein Kreuz und zwei einzelne Fäden zu beiden Seiten desselben; gewöhnlich geschieht die Beobachtung so, dass die einzelnen Fäden entweder auf das Kreuz oder am liebsten zwischen die beiden Doppelfäden gebracht werden. Besondere Schwierigkeit hat die Einstellung des Mikrometers, welches beobachtet wird; das Einstellen vermittelst unendlich entfernter Gegenstände war nicht ausreichend; als schärfste Probe dienen Glasplatten mit parallelen Flächen, die man zwischen die Fernrohre stellt, und zwar unter einem sehr spitzen Winkel; das Bild muss im Beobachtungsfernrohr unverrückt bleiben, wenn die Kante der Platten bald rechts und bald links gestellt wird. Diese Einstellung konnte nur vermittelst Schrauben bewirkt werden; da das Fadenkreuz durch eine Lampe stark erleuchtet wird, so kann man, wenn man nur einen sehr kleinen Theil des Objektives unbedeckt lässt, auch ein deutliches und scharfes Bild erhalten; hierdurch wurde es möglich, das Objektiv in seinen einzelnen Theilen zu prüfen, wobei es sich freilich zeigte, dass eine grosse Anzahl von Bildern sich bildet, wovon der grösste Theil gewöhnlich nicht bemerkt wird, aber doch der Schärfe des Bildes schadet; die Bilder, welche die Ränder geben, lagen um viele Sekunden von den Bildern der Mitte entfernt; nur ein kleiner Theil der Mitte des Objektes war brauchbar, das übrige wurde abgeblendet. Dieser Apparat eignet sich vorzugsweise zur Prüfung von Parallelgläsern, besonders erkennt man dadurch Ungleichheiten in der Glasmasse selbst; man kann nämlich damit Stellen, welche nur eine halbe Quadratlinie gross sind, prüfen; so zeigten sich z. B. Streifen, die quer durch das Glas gingen, von einer noch geringeren Breite, die das Bild bedeutend ablenkten. Besonders ist dieser Apparat zur vorläufigen Prüfung der zu schleifenden Gläser zu empfehlen. Die Be-

stimmung des Werthes der Mikrometerschraube verdanke ich Herrn Enke; mit dem Fernrohr eines Meridiankreises wurde der Abstand zweier Fäden des Okulars gemessen. Ein Theilstrich des Schraubenkopfes betrug danach 2″, 9933, also eine Umdrehung von 4′ 59″, 33. Ein Drittel eines Theilstriches ist bei guten Bildern noch gut zu bestimmen, und da durch die Beobachtung die doppelte Ablenkung gefunden wird, so sind die Bestimmungen bis auf 1″ genau. In der Mitte ist die Marmorplatte durchbohrt; hier steht ein cylindrisches Gefäss mit zwei einander gegenüberstehenden Glasplatten mit parallelen Flächen, die einander gleichfalls parallel sind; das letztere erreicht man theils dadurch, dass die Flächen, an welche sie anliegen, auf der Drehbank parallel abgedreht sind, theils dadurch, dass man das Gefäss mit Wasser füllt und von der einen Seite so lange abschleift, bis keine Abweichung des Bildes mehr stattfindet. Das Gefäss ist unten durchbohrt; durch dieses Loch und durch das der Marmorplatte geht ein Zapfen, an welchem oben eine Platte befestigt ist, welche auf dem Boden des Gefässes liegt und mit einer Vertiefung für das hineinzustellende Prisma versehen ist. Das Prisma besteht aus Messing, es hat Kanten von 60°; jede Fläche ist in der Mitte durchbohrt und auf die Oeffnung eine Glasplatte mit parallelen Flächen vermittelst eines Ringes aufgeschoben; durch ein gleiches Abschleifen der Fläche, worauf sie aufliegen, erreicht man es ganz nahe, dass sie sich gegeneinander unter 60° neigen, was man am besten daran erkennt, dass ein Gegenstand durch die drei Kanten des mit Wasser gefüllten Prismas gesehen, an demselben Orte erscheint. Selbst bei einer kleinen Abweichung von 1′ ist es nicht nöthig, die Winkel des brechenden Prismas durch Messung zu bestimmen; eine solche Messung vermittelst eines Goniometers hat bei so grossen Gegenständen Schwierigkeiten, ist stets sehr mühsam und müsste häufig wiederholt werden, da das Prisma mit der Zeit sich ändern kann. Bei diesen Prismen mache ich sechs Beobachtungen; bei jeder Beobachtung wird die Kante des Prismas so gestellt, dass die geringste Ablenkung stattfindet. Bei drei derselben stehen die Kanten rechts, und die Ablenkung wird bei jeder Kante gemessen und der Winkel gemessen; bei drei stehen sie links, und es wird auf dieselbe Weise verfahren. Die Entfernung der Stelle, wo das Bild steht, wenn die letzte Kante rechts und die erste links steht, wird gemessen; die Hälfte des erhaltenen Werthes ist gleich der Ablenkung des Strahls; beträgt diese etwas weniger als die Hälfte des Gesichtsfeldes, so wird das Kreuz, beträgt sie mehr, so werden die Doppelfäden des feststehenden Mikrometers benutzt, und zu dem Werth wird alsdann die Entfernung dieser Fäden addirt, welche 2606 Theile des Mikrometers beträgt.

Eine Zuckerlösung, welche in 1 ccm 0,2 g Zucker enthielt und bei 14,4° R. ein spezifisches Gewicht von 1,07675 hatte, gab folgende Entfernung der Doppelfäden bei 12,11° R.:

33	$2038\frac{1}{2}$
31	2033
26	2030
30	$2033\frac{3}{4}$

also $\frac{2033\frac{3}{4} - 30 + 2606}{2} = 2305$ Theile (Theilstriche).

Eine andere Zuckerlösung, welche in 1 ccm 0,1 g Zucker enthielt und bei 11,4° R. ein spezifisches Gewicht von 1,03935 hatte, gab folgende Entfernungen der Fäden:

58	2364
$57\frac{1}{2}$	2368
61	2358
59	2364

$= \frac{2305}{2} = 1157{,}5$ Theile (Theilstriche).

Mit einem Prisma von 60° lassen sich in dem Apparat die Brechungsverhältnisse, welche 1,365 überschreiten, nicht mehr bestimmen, weil die Bilder dann ausserhalb des Sehfeldes fallen; für diese und zugleich für die Substanzen, welche die Metalle angreifen, habe ich ein Prisma von 30°, und zwar ganz aus Glas, verfertigen lassen; um es dicht zu machen, lasse ich, nachdem die Platten durch Zwingen und Schrauben miteinander verbunden sind, eine Eiweisslösung in die etwa vorhandenen Fugen treten und koagulire diese nachher durch Hitze; die oberen Ränder muss man stets ein wenig fettig machen, weil durch die Kapillarattraktion sich etwas von der Flüssigkeit ins Wasser zieht. Die Winkel des Prismas wurden mit dem Goniometer gemessen und ausserdem die Brechung einer durch das andere Prisma schon in dieser Hinsicht genau untersuchten Substanz darin bestimmt und aus dieser der Winkel der Prismen berechnet; um eine etwaige Veränderung des Prismas zu prüfen, wurde von Zeit zu Zeit dieser letztere Versuch wiederholt. Auch bei diesem Prisma wurde die Kante einmal rechts und einmal links gestellt und das Mittel aus den erhaltenen Werthen genommen.

Von festen Körpern habe ich entweder Prismen schleifen lassen oder auch sehr häufig die Krystallflächen benutzt; da diese nur klein sind, so habe ich, um mehr Licht zu erhalten, ein kleineres Fernrohr anwenden müssen, wozu ich die Linse No. 1 des Plösslschen Mikroskopes als Objektiv angewendet habe. Der Krystall wurde vermittelst einer ähnlichen Vorrichtung, wie die an dem Wollastonschen Goniometer, eingestellt.

In Oel hat vermittelst eines Kreisinstrumentes Herr Miller das Brechungsvermögen eines Körpers bestimmt.

Da bei dieser Bestimmung die Ablenkung durch die Flüssigkeit, also durch Wasser oder Oel, und durch die Substanzen, deren Brechungsverhältniss man bestimmen will, bewirkt wird, so erhält man die Linie der halben wirklichen Ablenkung in der Flüssigkeit, wenn man die Linie der halben beobachteten Ablenkung mit dem Brechungsindex der Flüssigkeit dividirt; aus dieser wirklichen Ablenkung erhält man nach der bekannten Formel das Brechungsverhältniss des untersuchten Körpers zu dem der Flüssigkeit.

Zur Bestimmung des Brechungsverhältnisses der Gasarten und Dämpfe habe ich ein Prisma wie Dulong und Biot und Arago angewandt; da es nur klein zu sein brauchte, so habe ich mir leicht Gläser mit parallelen Flächen verschafft; es hat zwei Rohre; jedes derselben ist mit einem Hahne versehen; durch das eine wird so lange von einer Gasart hineingeleitet, bis dort keine Veränderung des Standes des Fadenkreuzes mehr stattfindet, das andere ist mit Quecksilber abgesperrt oder mit einem Barometerrohre verbunden, so dass sowohl nach der Methode von Dulong als nach der von Biot und Arago damit beobachtet werden kann; bei der letzteren erhalte ich dadurch, dass ich die Kante bald rechts bald links stelle, den doppelten Werth der Ablenkuug; bei Bestimmung der Dämpfe bringe ich etwas von der flüssigen Substanz hinein und bestimme die Brechung der Luft und des Dampfes, dessen Quantität durch seine Tension ermittelt wird. Für die Gasarten ersetze ich diese Methode jetzt durch eine andere; ich lasse mir ein Prisma von 60°, den Prismen ähnlich, womit ich die Flüssigkeiten bestimme, von einem solchen Stücke anfertigen, dass es einen Druck von 60 Atmosphären aushält, und hoffe damit auch die Dispersion der Gasarten bestimmen zu können.

Dies Brechungsverhältniss habe ich bisher nur für eine Farbe, nämlich das Roth, welche eine Auflösung schwefelsauren Eisenoxyds (unleserlich) durchlässt, bestimmt. Es entspricht der Linie B des Spectrums. Um annähernd die Dispersion zu ermitteln, messe ich die Entfernung der beiden Bilder, des grünen und rothen, welche eine Auflösung der violetten Modifikation des schwefelsauren Chromoxydkalis giebt. Für die genauere Bestimmung verwende ich ein Prisma, bei welchem der Brechungswinkel willkürlich verändert werden kann; dieses wird durch einen durchbohrten Hahn bewirkt, in welchem ein Glas mit parallelen Flächen befestigt ist; der Apparat selbst ist dem früher beschriebenen, cylindrischen Apparat ganz ähnlich und kann auch statt desselben, wenn die Glasplatte im Hahn und die entgegengesetzte einander parallel gestellt worden sind, benutzt werden. In den Apparat wird das Prisma

von 60° mit Flüssigkeit gestellt; zuerst wird, wie ich es vorher erwähnt habe, die Ablenkung bestimmt, und dann der Hahn soweit gedreht, bis keine Farben mehr sichtbar sind, und die geringste Ablenkung bei dieser Bedingung stattfindet. Hieraus berechnet man die Zerstreuung. Findet die Zerstreuung in den beiden Substanzen jedoch nicht nach demselben Verhältniss statt, dann muss man, nachdem man zuerst die Brechung für eine Linie bestimmt, eine im Fokus eines ähnlichen Fernrohrs wie die angewandten eingestellte erleuchtete Spalte durch ein gewöhnliches Prisma oder prismatischen Apparat beobachten und die Entfernung der Hauptlinien voneinander mit dem Mikrometer messen.

Es ist nun von Wichtigkeit, zu bestimmen, ob, wenn man die brechende Substanz in demselben Raum vermehrt, die Zunahmen der Geschwindigkeit oder die absoluten Brechungsvermögen sich wie die Menge der brechenden Substanz verhalten. Um dies zu untersuchen, habe ich die Brechungsverhältnisse verschiedener Auflösungen untersucht. Am besten eignet sich dazu eine Zuckerlösung, weil bei der Verdünnung einer konzentrirten Lösung mit Wasser die Zusammenziehung so gering ist, dass sie von keinem Einfluss bei diesen Versuchen ist. 20 g reinen Rohrzucker habe ich in so viel Wasser gelöst, dass von der Lösung ein Gefäss, worin 100 g hineingehen, gefüllt wurde, und dann diese Lösung dem Maasse nach mit der doppelten und dreifachen Menge verdünnt. Für solche Bestimmungen wende ich zwei Gläser an; in das eine geht bei 15° 100 g, in das andere 50 g Wasser; sie sind oben abgeschliffen und werden mit einer abgeschliffenen Platte verschlossen. In das 100 g-Glas wird zuerst die konzentrirte Lösung hineingegossen und dann soviel Wasser, bis es gefüllt ist, und dann die Flüssigkeiten gemengt. Dann wird es gewogen und das spez. Gewicht der Flüssigkeit bestimmt, mit dieser Flüssigkeit wird das 50 g-Fläschchen gefüllt. Dies wird zur Kontrole gewogen und dann in das leere 100 g-Fläschchen ausgeleert, mit destillirtem Wasser ausgespült, welches in das 100 g-Fläschchen gegossen wird und dieses dann vollgefüllt und gewogen, und ebenso wird bei der folgenden Verdünnung verfahren. Stets bleibt nach dem Mischen das Glas so lange stehen, dass es, wenn Wärmeentwickelung stattgefunden hat, vor dem Zugiessen der letzten Tropfen erkaltet ist; stets wird auch nach dem Wägen die Temperatur der Flüssigkeit bestimmt. Die drei Flüssigkeiten gaben folgendes Resultat:

Erste Flüssigkeit enthält in 100 ccm 20 g Zucker; spezifisches Gewicht 1,07675 bei 14,4° R. Drehung der Polarisationsebene rechts 27°, Ablenkung: 2307¼ Striche = 7894,8″.

Zweite Flüssigkeit 10 g Zucker; spezifisches Gewicht 1,03935 bei 11,4° R. Drehung $13\frac{3}{4}$ rechts. Ablenkung: 1152,5 Striche = 3449,4″.

Dritte Flüssigkeit 5 g Zucker; spezifisches Gewicht 1,01930 bei 13,5° R. Drehung $7\frac{1}{4}$ rechts. Ablenkung $574\frac{1}{4}$ Striche = 1723″.

Hiernach beträgt die Geschwindigkeit des Lichtes, wenn es aus Wasser in Lösungen übergeht, welche in 100 ccm 20, 10 und 5 Theile Zucker enthalten,

0,021703; 0,010863; 0,005432;

Die Geschwindigkeit des Lichts nimmt also im Verhältniss der brechenden Masse und nicht nach dem Brechungsvermögen derselben zu. Dasselbe einfache Verhältniss haben schon Biot mit Arago und später Dulong für die Gasarten gefunden; bei dem kleinen Bruch (0,000294 beträgt die Zunahme der Geschwindigkeit in der Luft) haben die Ersteren angenommen, sie richte sich nach dem Brechungsvermögen, der Letztere nach der Masse des brechenden Körpers.

Das Wasser.

Um das Brechungsvermögen des Wassers bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, habe ich zwei Prismen von 45° angewendet, welche ich unverrückbar miteinander und der Marmorplatte verbunden habe und durch schlechte Wärmeleiter voneinander getrennt; das eine habe ich mit erwärmtem Wasser gefüllt, in beiden die Temperatur durch Thermometer, die in $\frac{1}{5}$° getheilt waren und in den Gefässen stehen blieben, bestimmt; die Gefässe habe ich hinreichend gross genommen, um einen zu raschen Temperaturwechsel zu vermeiden. Den Werth der Ablenkung dieses Prismas habe ich vermittelst des Prismas von 60° bestimmt, indem ich für verdünnten Alkohol mit beiden die Ablenkung maass; er verhält sich danach zu dem des Prismas von 60° wie 1 : 1,1886; durch diese Bestimmung ist das Messen des Winkels des Prismas unnöthig geworden, welches bei dem grossen Gefässe nicht gut ausführbar ist. Ich will von dem Versuche nur zwei Reihen anführen, welche ich für die genauesten halte.

15° — 31°	= 120	Striche
15° — 28°	= 84	„
16° — 26°	= 60	„
$16\frac{1}{2}$° — $21\frac{1}{2}$°	= 33	„
24° — 46°	= 136	„

27,2° — 51°	= 229	Striche	
29,2° — 44°	= 139	„	
30° — 40°	= 81	„	
$30\frac{2}{3}$° — 37°	= 46	„	

Zwischen 16 — 26° beträgt für jeden Grad die Ablenkung 21,5″. für das Prisma von 60°: zwischen 24 — 46° 32,7″. Dieses Brechungsverhältniss nimmt nahe oder genau in demselben Verhältniss ab wie die Ausdehnung; ich habe bis 0° die Bestimmungen ausgedehnt, doch wünsche ich meine Apparate noch zu vervollkommnen, um ganz genaue Zahlenwerthe angeben zu können, da diese Untersuchung von besonderer Wichtigkeit für die Bestimmung des Einflusses der Wärme und einer veränderten Stellung der Atome ist. Für die weiteren Untersuchungen ist die oben angeführte Bestimmung hinreichend, da unter 14° C. keine Versuche angestellt worden sind.

Alkohol.

Den Alkohol, welchen ich anwandte, habe ich zu wiederholten Malen längere Zeit über Chlorcalcium stehen lassen und damit im Wasserbade destillirt, bis er bei 15° ein spezifisches Gewicht von 0,7946 hatte; bei 15° zeigte er eine Ablenkung von 2454 Theilen; danach verhält sich das Brechungsverhältniss des Wassers zum Alkohol wie 1 : 1,0231 und auf den luftleeren Raum berechnet, beträgt das Brechungsverhältniss des Alkohols 1,36111.

Von besonderem Interesse ist die Bestimmung des Brechungsverhältnisses von wasserhaltigem Alkohol; schon aus den Versuchen von Deville geht hervor, dass das Brechungsvermögen des Alkohols, wenn er mit Wasser versetzt ist, zunimmt; nach ihm bricht er das Licht am stärksten, wenn er 80 pCt. Alkohol enthält, nach meinen Versuchen, wenn er $84\frac{1}{2}$ pCt. enthält. Berechnet man aus dem Brechungsverhältniss des Alkohols und des Wassers und aus dem spezifischen Gewicht und der Zusammensetzung das Brechungsverhältniss der Gemenge, so muss, wenn bloss von der Materie das Brechungsverhältniss abhängig ist, es bei diesem Gehalt am grössten sein. Alle Versuche, welche ich mit wasserhaltigem Alkohol angestellt habe, haben zu dem Resultat geführt, dass weder die Wärme noch die Annäherung der Theile auf das Brechungsverhältniss dieser Mischung einen Einfluss habe. Auch aus dem Brechungsverhältniss folgt, dass der verdünnte Alkohol nicht als eine Auflösung einer bestimmten Verbindung von Wasser mit Alkohol in Wasser angesehen werden darf, sowie man auf der anderen Seite die Auflösung nicht durch eine gegenseitige Anziehung der in der

Flüssigkeit befindlichen Substanzen erklären kann. So wird die gegenseitige Auflösung von 48,836 Theilen Wasser und 53,939 Theilen Alkohol nicht dadurch bewirkt, dass alle Wassertheile und Alkoholtheile sich gegenseitig anziehen, ebenso wenig wie man dadurch die Zusammenziehung erklären kann, die 3,775 beträgt und durch einen Druck von ungefähr 800 Atmosphären bewirkt werden würde, und durch welche zugleich die Kohäsion der Flüssigkeit vermehrt werden müsste. Weit entfernt aber, dass in der Flüssigkeit diese Kohäsion stattfindet, ist sie in den Lösungen in der Regel geringer als in der reinen Flüssigkeit, was aus der Kapillarattraktion derselben folgt. Bei einer Auflösung bilden sich wahrscheinlich Gruppen von Atomen, in welchen, wie in den chemischen Verbindungen, eine grosse gegenseitige Anziehung stattfindet. Diese Gruppen trennen sich aber leichter voneinander, wie die Theile der reinen Flüssigkeit. So wie durch eine chemische Verbindung die Verwandtschaft, so wird in Auflösungen die Anziehung durch hinzukommende Substanzen geschwächt.

Aether.

Aether wurde zu wiederholten Malen mit Wasser destillirt und dann längere Zeit mit Chlorcalcium hingestellt, damit destillirt und diese Operation noch einmal wiederholt; sein spezifisches Gewicht betrug bei 13,2° 0,7293. Er lenkte bei 13° R. den Lichtstrahl um 1697½ Theile ab; die Geschwindigkeit des Lichtes in Wasser und Aether verhält sich daher wie 1 : 1,01475 und das Brechungsverhältniss des Aethers ist 1,35063.

Essigsäure.

Die Essigsäure war mit saurem schwefelsauren Kali und wasserfreiem essigsauren Natron dargestellt worden; vorzüglich reine Essigsäure erhielt ich auch zu meinen Versuchen von Herrn Wittstock; sie war bei 16° noch fest und hatte bei 13,6° R. ein spezifisches Gewicht von 1,0549. Sie lenkte den Lichtstrahl um 1565¾ Theile ab; bei diesem Versuch wurde das kleine Glasprisma angewendet. Die Geschwindigkeiten des Lichts in Wasser und Essigsäure verhalten sich also wie 1 : 1,02584, und das Brechungsverhältniss derselben ist = 1,36538.

Zuckerarten und Dextrin.

Die Versuche mit dem Rohrzucker habe ich schon früher erwähnt; ich habe nach der Zusammensetzung soviel an Stärkezucker in dem 100 ccm-Gläschen aufgelöst, dass der Kohlenstoff des Stärkezuckers dem

des Rohrzuckers gleich war, also statt 1 Rohrzucker 1,1579 Theile Stärkezucker genommen. Ferner habe ich Stärkezuckerauflösung, deren spezifisches Gewicht bestimmt, untersucht und gefunden, dass das spezifische Gewicht beider Zuckerarten, sowie ihr Brechungsverhältniss, auf dieselbe Menge Kohlenstoff berechnet, gleich ist. So lenkte eine Stärkezuckerlösung, wozu sehr reiner Zucker verwandt wurde, und die ein spezifisches Gewicht von 1,0456 bei 14,4 ° R hatte, den Lichtstrahl um 1378$\frac{2}{3}$ Theile ab. Dextrin, Fruchtzucker, zerfliesslicher Zucker zeigten ganz dasselbe Verhältniss. Mit dem Gummi der Pflanzen habe ich keine Versuche anstellen können; denn das meinige, obgleich es sehr weiss war, ist so unrein, dass es über 4pCt. Asche, die grösstentheils aus kohlensaurer Kalkerde besteht, hinterlässt. Auf das Verhalten dieser Zucker, da die Bestimmung des Brechungsverhältnisses und die Drehung der Polarisationsebene ein Mittel ist, ihre Menge zu bestimmen, komme ich in einer Abhandlung über die Gährung zurück.

Ich habe versucht, aus dem spezifischen Gewicht, der Zusammensetzung und dem Brechungsverhältniss des Wassers, des Alkohols, der Essigsäure und der Zuckerarten das Brechungsvermögen des Aetherins (Aethylens), des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs für 1 g und auf 1 ccm zu berechnen. Aus dem des Alkohols und Wassers findet man das des Aetherins, welches mit Wasser verbunden im Alkohol enthalten ist; in der Essigsäure ist Wasserstoff und Kohlenstoff in demselben Verhältniss wie im Aetherin enthalten; zieht man die Vermehrung der Geschwindigkeit der Lichtbrechung des Aetherins von der der Essigsäure ab, so findet man die Vermehrung, die vom Sauerstoff herrührt; Sauerstoff und Wasserstoff sind darin auch in demselben Verhältniss wie im Wasser enthalten; zieht man den Geschwindigkeitswerth des darin enthaltenen Wassers von dem der Essigsäure ab, so erhält man den des Kohlenstoffs; und zieht man den des Sauerstoffs von dem des Wassers ab, so erhält man den des Wasserstoffs. Im Zucker ist der Wasserstoff und Sauerstoff gleichfalls in demselben Verhältniss wie im Wasser enthalten; aus diesem kann man daher auch das Brechungsverhältniss des Kohlenstoffs bestimmen. Man erhält aus diesen Berechnungen folgende Werthe:

Brechungsverhältniss

des Kohlenstoffs, aus der Essigsäure berechnet	0,369,
„ „ aus dem Zucker berechnet .	0,373,
des Aetherins	0,512,
des Sauerstoffs	0,188,
des Wasserstoffs	1,540.

Das Verhältniss zwischen Sauerstoff und Wasserstoff ist nahe wie 1 : 8, oder, wenn man es auf Maassverhältnisse berechnet, wie 1 : 1, wie es auch aus dem Brechungsverhältniss der beiden einfachen Gasarten folgt. Die angeführten Verhältnisse kommen nach einer oberflächlichen Bestimmung in der ganzen Gruppe der Alkohole, des Wassers und den nach ähnlichen Atomverhältnissen zusammengesetzten Körpern vor, während ein anderes, aber gleichfalls einfaches, in der Benzingruppe sich nachweisen lässt.

76.

Ueber die Einführung

des Phosphorbreies statt der arsenichten Säure.

Bericht der wissenschaftlichen Deputation, Berlin 1846, S. 5; Med. Zeitg. 1846.

Das Ministerium der Medizinal-Angelegenheiten hatte auf den Antrag der wissenschaftlichen Deputation die Medizinal-Behörden aufgefordert, die bisherigen Erfahrungen über die Vorzüge und Nachtheile der Anwendung des Phosphorbreies statt der arsenichten Säure zu sammeln und zusammenzustellen, und hat diese der wissenschaftlichen Deputation zur gutachtlichen Aeusserung mitgetheilt.

Alle Berichte der Regierungen, von welchen dieser Gegenstand gehörig berücksichtigt worden ist, stimmen darin überein, dass durch Phosphor die Ratten schneller und sicherer vertilgt werden als durch die arsenichte Säure; nach einigen ist er ebenso gut anwendbar gegen Mäuse, nach anderen ohne Wirkung. Von den Ratten wird er, selbst wenn andere Nahrungsmittel ihnen zugänglich sind, mit so grosser Gier gefressen, dass sie oft, ehe sie ihre Löcher erreichen, sterben, und zwar soll dies besonders der Fall sein, so lange der Phosphorbrei noch so frisch ist, dass er den eigenthümlichen Phosphorgeruch verbreitet. Unstreitig hat dieser Geruch etwas Anlockendes für die Ratten; welches jedoch der Grund ist, lässt sich bei dieser Witterung, wie bei denen für andere Thiere nicht mit Sicherheit angeben. Die bei uns einheimische Ratte, welche erst vor 150 Jahren aus Asien bei uns eingewandert ist, lebt jetzt von thierischen Abfällen, und es wäre möglich, dass die Aehnlichkeit des Phosphorgeruchs mit dem von faulen Fischen sie zu dem Fressen des Phosphorbreies veranlasste. Für die Mäuse ist dieser Phosphorgeruch nicht anlockend; es muss schon dieser Brei mit Substanzen versetzt werden, deren Geruch die Mäuse anzieht, mit gebratener Butter, gebratenem Speck, Zucker und Weizenmehl. Ausserdem fressen die Mäuse nicht leicht von einem Nahrungsmittel wieder, wenn dadurch

schon einige getödtet oder vergiftet worden sind; auch bei anderen Vergiftungsmitteln muss man theils damit aussetzen, theils das äussere Ansehen, Geschmack und Geruch durch Zusätze so zu verändern suchen, dass diese Thiere es nicht wieder erkennen. Dieses ist unstreitig der Grund, weswegen in einigen Regierungsbezirken, wo man die eben angeführten Vorsichtsmaassregeln angewendet hat, der Phosphorbrei ebenso gut gegen Mäuse als gegen Ratten wirksam war; auch hat die wissenschaftliche Deputation selbst durch Versuche sich überzeugt, dass Mäuse schnell und sicher dadurch entfernt werden. Wo der Phosphorbrei gegen Hamster und Schaben (Blatta orientalis) angewendet wurde, sind diese Thiere getödtet worden; auch gegen Feldmäuse ist er an mehreren Orten mit Erfolg gebraucht. Nach den vorliegenden Thatsachen scheint es ausser Zweifel, dass der Phosphorbrei gegen Ratten wirksamer sei als die arsenichte Säure und, gehörig angewandt, gegen Mäuse und andere Thiere, die man sonst durch arsenichte Säure tödtete, auch wirksamer sei als diese.

Alle Berichte stimmen darin überein, dass bei richtiger Anwendung des Phosphorbreies durchaus keine Feuersgefahr zu fürchten sei, und dass, selbst wenn der Phosphor im Brei entzündet würde, die Verbrennung sich nicht weiter verbreitet. Es sind jedoch wohl Fälle denkbar, dass wenn der Phosphor nicht gehörig im Brei vertheilt worden ist, und der Brei in brennbare Substanzen, z. B. in Heuschober, hineingesteckt würde, er feuergefährlich werden könne. Solche Unvorsichtigkeiten bei der Anwendung sind jedoch nicht vorauszusetzen, besonders wenn derjenige, welcher den Phosphorbrei verkauft, die gehörige Anleitung zur Anwendung giebt.

Besondere Vorsichtsmaassregeln sind bei der Anwendung eines so starken Giftes, wie Phosphor ist, nothwendig. An vielen Orten sind Hühner, Enten, Katzen, Hunde, ja selbst Schweine, die Phosphorpillen verschluckt, Katzen, die mit Phosphor vergiftete Mäuse gefressen, Schweine, die vergiftete Hühner bekommen hatten, gestorben. In Fraustadt assen zwei Kinder getrocknete Phosphorbrei-Kügelchen, beide erkrankten, und das eine starb; in der dortigen Gegend wurden zwei Menschen vorsätzlich dadurch getödtet, und zwar der eine durch einen Phosphorbrei, der schon eine Woche alt war. Im Kreise Züllichau ist ein Mensch durch Phosphorbrei vergiftet, und in Muskau in Schlesien hat sich ein Dienstmädchen absichtlich dadurch getödtet. Bei Charlottenbrunn vergiftete sich damit eine schwangere Dienstmagd, welche am vierten Tage starb. Auch in Berlin kam ein absichtlicher Vergiftungsversuch vor. In den meisten Regierungsbezirken sind in der langen Reihe von Jahren, seit Phosphorbrei angewandt ist, und bei der allgemeinen Anwendung desselben Vergiftungsfälle bei Menschen nicht vor-

gekommen. Die Gefahr kann bedeutend durch die Zubereitung vermindert werden. Je mehr Phosphor in dem Mittel enthalten und je weniger fein vertheilt er ist, desto stärker wirkt es, und um so länger hält es sich. Setzt man Fett hinzu, so schützt dieses den Phosphor noch mehr vor der Oxydation, und ein solcher Brei kann nach langer Zeit noch giftig wirken. Formt man Kügelchen aus dem Brei, so bleibt der Phosphor im Innern lange Zeit unverändert, auch geschieht durch diese Anwendung bei nicht gehöriger Achtsamkeit ein Verzetteln des Giftes. In der Vorschrift, welche die wissenschaftliche Deputation in Vorschlag brachte, war nur so viel Phosphor angegeben, als eben nothwendig war, um bei dem frisch bereiteten Mittel sichere Wirkung zu erreichen. Aufgetragen auf Porzellanscherben, Speckschwarte u. s. w. zersetzt sich die Mischung schon nach wenigen Tagen. Es versteht sich von selbst, dass eine solche alsdann weniger wirksam gefunden wurde als ein an Phosphor viel reicheres Gemenge. Da das Letztere wegen seiner raschen Wirkung ganz allgemeinen Eingang gefunden hat, so möchte es zweckmässig sein, um das Publikum so viel als möglich zu veranlassen, sich des Phosphormittels zu bedienen, ein Gemenge, welches auf 3 Unzen Mehl 1 Drachme Phosphor enthält, einstweilen in Vorschlag zu bringen und die Apotheker darauf aufmerksam zu machen, die Menge des Phosphors so viel als möglich zu vermindern. Bei der Bereitung muss der Phosphor so innig als möglich mit dem Mehl gemengt und auf feste Gegenstände in dünnen Schichten aufgestrichen werden, wozu sich Scherben von Ziegelsteinen, Töpfer- oder Porzellangeschirr, ganz insbesondere aber angebratene Speckschwarten, welche auf Holzblätter genagelt werden, eignen. Um die innigste Mengung hervorzubringen, wird der Phosphor (eine Drachme) in einem metallenen Mörser mit der nöthigen Menge Wasser übergossen und der Mörser bis zum Schmelzen des Phosphors erwärmt, und das Mehl unter fortdauerndem Umrühren in kleinen Mengen zugesetzt. Auf 3 Unzen Roggenmehl bedarf man, um einen Brei von gehöriger Konsistenz zu erhalten, ungefähr $3\frac{1}{2}$ Unzen Wasser, auf 3 Unzen Weizenmehl ungefähr $2\frac{1}{2}$ Unzen Wasser, die Wassermenge muss man nach der Quantität des Mehls etwas verändern. Für Mäuse kann man noch 2 Unzen gestossenen Zucker und 4 Unzen gebratene Butter hinzusetzen, überhaupt es den Apothekern überlassen, verschiedene Substanzen zuzusetzen, wodurch diese Thiere angelockt werden. Sollten diese Mittel und Katzen und Mausefallen nicht ausreichen, so kann dem Apotheker gestattet werden, verschiedene Zubereitungen der Nux vomica zu verabfolgen, z. B. das Pulver derselben mit Brot und vielem Zucker zusammengeknetet.

Obgleich der Phosphor ein fast ebenso starkes Gift ist als die arsenichte Säure, so können absichtliche und zufällige Vergiftungen

damit aus verschiedenen Gründen weniger stattfinden. Wird ein gut bereiteter Phosphorbrei, welcher nur die nöthige Menge Phosphor enthält, dünn aufgestrichen, so oxydirt sich der Phosphor sehr bald, und nach einigen Tagen ist keine Vergiftung durch denselben mehr möglich; und je mehr Apotheker und Publikum sich gewöhnen, einen Brei mit geringerem Gehalt an Phosphor zu gebrauchen, wird der Tadel über die lange andauernde Wirksamkeit des Giftes, sowie es jetzt von den Apothekern verbraucht wird, wegfallen. Der höchst unangenehme Geruch schreckt vom Genuss desselben ab, und eine Versetzung von Speisen und Getränken, besonders von warmen bei absichtlichen Vergiftungen, ist wegen der leichten Entzündlichkeit des Phosphors, ohne dass sie wahrgenommen wird, sehr schwer auszuführen, wenigstens sehr viel schwerer als bei der arsenichten Säure. Ausserdem hat man jetzt nicht mehr zu fürchten, durch jenes Mittel ein gefährliches Gift ins Publikum zu verbreiten, denn durch die jetzigen Reibzündhölzer ist der Phosphor allgemein verbreitet und leicht zu erhalten.

Nach den Berichten der Regierungen zu Gumbinnen, Danzig, Marienwerder, Bromberg, Posen, Stettin, Köslin, Breslau, Oppeln, Magdeburg, Erfurt, Minden, Köln, Düsseldorf und der fürstlichen Regierung zu Braunfels, wovon mehrere mit sehr grosser Sorgfalt und nach den Erfahrungen einer grossen Anzahl von Apothekern abgefasst sind, ist der Phosphorbrei der arsenichten Säure vorzuziehen, und der Verkauf der letzteren zum Vergiften von Ratten, Mäusen und anderen schädlichen Thieren zu untersagen. Nach den Berichten der Regierungen zu Frankfurt und Münster ist der Verkauf der arsenichten Säure nur ausnahmsweise zu gestatten. Die Regierung von Merseburg trägt Bedenken, ihn zu verbieten, weil er aus den benachbarten Ländern ohne Kontrole leicht herübergebracht werden könne; die von Potsdam ist der Meinung, dass er etwa gegen die Feldmäuse beibehalten werden müsse, die von Stralsund und Trier tragen noch Bedenken, auf das Verbot anzutragen, nur die von Königsberg und Aachen glauben, dass der Verkauf noch ferner zu gestatten sei.

Bei Weitem die grösste Anzahl der Regierungen, und insbesondere diejenigen, deren Berichte sich durch grosse Gründlichkeit auszeichnen, sind der Meinung, dass der Verkauf der arsenichten Säure zur Vertilgung schädlicher Thiere nicht mehr zu gestatten sei, und diesem Ausspruch muss die wissenschaftliche Deputation nach den vorliegenden Thatsachen gleichfalls beistimmen.

77.

Ueber die Entwickelung

und Zusammensetzung der Konferven.*)

Berl. Akad. Ber. 1847, S. 430—438; ausserdem veröffentlicht im J. f. prakt. Chem. 43, 1848, S. 158—166.

Durch die Einfachheit ihrer Formen und ihre rasche Entwickelung eignen sich die Konferven ebenso gut als die Hefe, um die Vermehrung und das Wachsthum der Zellen zu studiren und die chemischen Prozesse, welche dabei stattfinden, zu untersuchen. Unter allen Konferven, welche der Verfasser für diesen Zweck untersucht hat, ist es vorzugsweise Conferva glomerata, bei welcher die einzelnen Theile der Zellen am ausgezeichnetsten voneinander getrennt sind und die am besten ausdauert und sich sogar unter dem Mikroskop gut entwickelt; es ist dieses dieselbe Konferve, bei welcher H. v. Mohl die Theilung der Zellen auf eine so schöne Weise nachgewiesen hat, indem er verschiedene Exemplare zu verschiedenen Epochen ihrer Entwickelung untersuchte.

Um die Entwickelung der Conferva glomerata zu beobachten, wurde sie auf eine Glasplatte gelegt und mit einer dünnen Glasplatte von 1 Zoll Breite und 2 Zoll Länge bedeckt. Um diese obere Platte wurde, wo sie die andere berührte, ein lockerer baumwollener Faden gelegt, dessen Enden in ein neben dem Mikroskop stehendes Glas mit Wasser hingen; das Niveau desselben war nur ein wenig niedriger, als die Glasplatte und wurde durch Zugiessen in diesem Stande erhalten; wenn durch den Vegetationsprozess sich Gas entwickelt hatte, wurde die Glasplatte etwas gehoben, so dass die Pflanze stets ganz mit Wasser umgeben war; sie konnte mehrere Wochen hindurch auf diese Weise beobachtet werden. Mit den Linsen No. 5, 6, 7 und dem Okular No. 2 eines Plösslschen Mikroskops wurden die Beobachtungen und die Messungen mit einem Glasmikrometer, welches in der Okularröhre lag, gemacht.

Die Zellen der Conferva glomerata haben, wenn sie vollständig ausgebildet sind, einen Durchmesser von 0,05 mm und eine Länge von 0,4 mm, sie liegen der Länge nach aneinander; zuweilen bilden sie einen langen Faden, zuweilen kommen daran Verästelungen vor, gewöhnlich an den Enden des Fadens, indem die Seitenzelle mit dem Ende der Zelle verbunden ist, mit welcher sie einen stumpfen Winkel bildet.

*) Bei einer Anzahl Exemplare sind von Mitscherlich hergestellte Zeichnungen den übrigen Tafeln beigeheftet, welche das Nachfolgende weiter ergänzen und erläutern.

Zuweilen hat jede Zelle einen Nebenast, selten zwei, sehr selten bis zu drei.

Die ganze Pflanze mit allen ihren Aesten ist mit einer gemeinschaftlichen zusammenhängenden Haut umgeben; bei den ausgebildeten Zellen ist sie von der Haut der einzelnen Zellen unter dem Mikroskop oft deutlich zu unterscheiden, sie widersteht der Einwirkung von Säuren länger als die Zellhaut, obgleich sie viel dünner ist; wenn man daher zu der Konferve unter dem Mikroskop Schwefelsäure fliessen lässt, so löst sich die Zellhaut auf, und wenn in der Oberhaut nach einiger Zeit sich eine Oeffnung irgendwo bildet, und der Inhalt ausfliesst, so bleibt die Oberhaut als ein Schlauch mit sehr dünner Wand zurück. Dass in der That die Oberhaut noch unzersetzt ist, und dass das, was man beobachtet hat, nicht etwa Ueberreste von den der Oberhaut anhängenden Substanzen sind, erkennt man am besten daran, dass, wenn man den oberen Theil des Schlauchs deutlich eingestellt hat, man um den unteren einzustellen, den Objektivtisch durch eine $\frac{1}{4}$ Schraubenwindung erhöhen muss. Zuletzt wird auch die Oberhaut von der Schwefelsäure aufgelöst, ohne jedoch eine braune Färbung oder einen braunen Rückstand zu bilden; sie ist daher von der Substanz der Langzellen des Holzes oder der Zellen des Steins der Steinfrüchte verschieden, mit Jod und Schwefelsäure wird sie nicht blau, ist also nicht Cellulose; es war unmöglich, soviel davon zu erhalten, dass sie analysirt werden konnte; am meisten stimmt sie in ihren Eigenschaften mit der Zellhaut der Hefe überein. Eine besondere Struktur konnte durch kein mechanisches oder chemisches Mittel darin nachgewiesen werden.

Die Zellhaut, welche die Wand jeder einzelnen Zelle bildet, besteht aus vegetabilischem Faserstoff, sogenannter Cellulose. Durch Jod wird sie braun gefärbt, und lässt man zu der braungefärbten Wand Schwefelsäure fliessen, so färbt sich jedes Theilchen intensiv blau und löst sich nachher auf, indem die blaue Farbe verschwindet, ohne dass eine Spur einer braunen Färbung sich zeigte. Diese Art Untersuchung stellt man am besten mit einer Auflösung von Jodkalium oder Jodnatrium an, worin man Jod bis zur Sättigung aufgelöst hat, die Auflösung kann man beliebig mit Wasser verdünnen, ohne dass sich Jod ausscheidet. Wasser löst zu wenig Jod auf, und Jod in Alkohol gelöst und zu der mit Wasser getränkten Substanz geleitet, scheidet sich zum Theil aus und stört die Beobachtung. Nach den bisher angestellten Versuchen kann die blaue Färbung, die Jod hervorbringt, nur von einer Verbindung von Jod und Stärke herrühren. Jod ist im vertheilten Zustand, sei es gelöst oder als Jodstaub, stets braun; dass aber die blaue Verbindung, welche Faserstoff, Jod und Schwefelsäure hervorbringen, mit Wasser ausgewaschen, einen Rückstand lässt, der keine

blaue Färbung giebt, wenn man nicht Schwefelsäure von Neuem zusetzt, rührt davon her, dass beim Zusatz von Wasser und Anwesenheit von konzentrirter Schwefelsäure die gebildete Stärke sich in Dextrin umgeändert hat.

Erhitzt man die Konferve mit Salzsäure von gewöhnlicher Konzentration, so schwillt die Zellwand auf und zertheilt sich in einzelne Fasern, deren Durchmesser weniger als 0,0005 mm beträgt und die oft so lang wie die Zelle erscheinen, sie liegen nebeneinander in der Längsrichtung der Zellen; eine spiralförmige Lagerung und eine Kreuzung derselben konnte nicht beobachtet werden. Die Wände vieler Zellen, die aus Cellulose bestehen, werden durch Kochen mit Salzsäure in solche Fasern zertheilt, welches man sehr schön an den Bastfasern von Flachs sehen kann, auch durch mechanische Einwirkungen auf dieselben, z. B. bei der Darstellung des Papiers, findet eine solche Zertheilung statt. Die Cuticula geht nicht zwischen zwei einander berührende Zellwände durch, so dass Zellwände zweier Zellen sich unmittelbar berühren.

Der Inhalt der Zelle besteht zuerst aus einer gallertartigen Masse, die durch Chlorophyll grün gefärbt ist; mit verdünnter Salzsäure übergossen, löst sich der grüne Farbstoff darin auf, welcher nur einen höchst unbedeutenden Theil derselben ausmacht, dabei zieht sich diese zusammen. Durch Jod wird die gallertartige Masse braun gefärbt und dichtere Theile (Kerne), die in dieser Masse unregelmässig zerstreut liegen, lassen sich dadurch deutlicher unterscheiden. Der Einwirkung der Schwefelsäure widersteht sie länger als die Cellulose; mit Salpetersäure erhitzt und dann mit Ammoniak übergossen, giebt sie xanthoproteïnsaures Ammoniak, sie besteht also wenigstens zum Theil aus Proteïnverbindungen.

In einer gewissen Epoche der Entwickelung werden die Kerne in der gelatinösen Masse undurchsichtig und nehmen an Umfang zu, und mit Jod kann man dann deutlich darin einen Stärkegehalt nachweisen; in anderen Konferven, z. B. in den Spirogyren, sind diese Punkte, in deren Innern sich zuweilen Stärke bildet, deutlicher zu erkennen. Zuweilen liegt bei der Conferva glomerata die grüne gelatinöse Masse dicht an den Zellwänden, und die ganze Zelle ist dicht damit angefüllt; häufiger, und zwar bei rasch sich entwickelnden Zellen, ist zwischen ihr und den Zellwänden eine klare Flüssigkeit, worin zuweilen sich Theilchen in Molekularbewegung befinden; auch im Innern der Masse finden sich Räume, die mit einer klaren Flüssigkeit gefüllt sind und die netzförmig von der grünen gelatinösen Masse durchzogen ist.

Das Wachsthum und die Vermehrung von Conferva glomerata ist von dem Verfasser mit Zuziehung des Herrn L a s c h, seines Gehülfen,

eines sehr guten und zuverlässigen Beobachters, bei sehr verschiedenen Exemplaren beobachtet und bestimmt worden; von diesen Beobachtungen genügt es, eine vollständige Reihe anzuführen.

Ein Seitenast bestand am 19. September aus zwei Zellen, am 21. aus 3, am 23. aus 4, am 24. aus 6, am 25. aus 7 Zellen; bei einem anderen um eine Zelle davon entfernteren Ast fand dieselbe Vermehrung und Vergrösserung statt. Bildung von Zellen in Zellen lässt sich nie beobachten, sondern nur Vermehrung durch Theilung. Diese tritt gewöhnlich ein, wenn die Länge der Zelle ungefähr 0,4 mm beträgt.

Gewöhnlich trennt sich die gelatinöse Masse etwas von der Zellwand, und an dieser bildet sich zuerst ein kleiner Ring; so war an der vierten Zelle eines Seitenastes am Morgen früh noch nichts wahrzunehmen, dann bildete sich die Anlage zum Ringe; etwa zwei Stunden später betrug der Durchmesser des Ringes schon mehr wie die Hälfte des Durchmessers des inneren Zellraumes, die gelatinöse grüne Masse war zurückgedrängt; um $12\frac{3}{4}$ Uhr ging die Masse, wie es bei solchen gelatinösen Substanzen der Fall ist, auseinander, und es bildete sich eine Höhlung; einige Augenblicke nachher trennte sich an der einen Seite die Masse, und um $2\frac{1}{2}$ Uhr war die Trennung vollständig erfolgt. In der Regel erfolgte stets die Bildung der Zwischenwand in 4 bis 5 Stunden; diese Wand ist eine Neubildung und nicht etwa eine Einschnürung; sie bildet im Beginn eine ganz dünne Membran, die quer von einer Zellwand zur anderen geht; an diese Membran legt sich nunmehr Cellulose, und wenn die Zelle sich verlängert und erweitert, so erscheint jede Zelle mit ihrer eigenen Wand, welche da, wo sie die Wand der Mutter- und der Nebenzelle berührt, von diesen absteht. Zuweilen geschieht es, dass eine Zellwand nur zur Hälfte sich entwickelt, manchmal auch nur an einer Seite, dann finden spätere Ablagerungen auf diesen Bildungen statt, und wenn man nicht die Entwickelung der Membran fortdauernd unter dem Mikroskop verfolgt hätte, könnte man diese Bildungen für beginnende Ein- und Abschnürungen halten. Kocht man die Konferva mit einer Natronlösung von 1,35 spezifischem Gewicht, welche gar nicht oder nur wenig auf Cellulose einwirkt, sie aber auflockert, so trennen sich häufig die aufgelagerten Massen von dem Steg, der zuerst die Theilung bewirkte, so dass man ihn deutlich beobachten kann; dasselbe bewirkt Essigsäure. Diese Theilung findet zwar am häufigsten in den Endzellen statt, jedoch auch häufig in anderen, ja selbst in den alten Zellen des Hauptfadens.

An der Art und Weise, wie die gelatinöse Masse durch die sich bildende Membran getheilt wird, beobachtet man recht deutlich, dass die Masse nicht von einer Membran umgeben ist, sowie man überhaupt häufig hervorragende Theile und getrennte Theile der gelatinösen Masse

sieht, die nicht von einer Membran umgeben sind. Wenn man Auflösungen, die durch Endosmose wirken, mit den Zellen in Berührung bringt, so entziehen diese der gelatinösen Masse Wasser, und die äusserste Schicht, die dadurch am dichtesten geworden ist, kann leicht als eine Membran erscheinen.

Die Nebenäste bilden sich, indem an einer Zelle eine Ausbauchung stattfindet, und zwar findet diese an allen Zellen stets an demselben Ende statt, so dass, wenn man das Ende, an welchem eine solche Ausbauchung stattgefunden hat, das obere nennt, sie an allen Zellen an dem oberen Ende stattfindet. Diese Ausbauchung verlängert sich zu einer Zelle, und gewöhnlich bildet sich nahe an der Mutterzelle die Membran, welche die Theilung bewirkt. Zuweilen kommt der Fall vor, dass, wenn die Mutterzelle abgestorben oder durch eine Verletzung ausgelaufen, die Zelle des Seitenastes sich in die Mutterzelle hinein verlängert.

Die Bildung des Nebenastes durch eine Ausbauchung ist von besonderem Interesse für die Erklärung der Vermehrung der Oberhefe; auch bei dieser findet keine Zellenbildung in Zellen statt. Zu wiederholten Malen hat der Verfasser bei der Hefe den ganzen Verlauf der Bildung einer Zelle unter dem Mikroskop beobachtet, nie war in dem Knöpfchen, welches zuerst durch Ausbauchung der Mutterzelle entsteht, eine kleine Zelle zu beobachten; ja zuweilen lag vor der Stelle, wo die Ausbauchung stattfand, ein kleines Körnchen des Inhalts der Mutterzelle, nie trat es aber in die junge Zelle hinein. Während bei der Ausbauchung von Conferva glomerata eine Oeffnung entsteht, die fast denselben Durchmesser, wie die neue Zelle hat, findet bei der Hefe nur eine sehr kleine statt; die Zellmembran selbst wächst wie bei der Conferva glomerata fort, und inwendig nimmt der gelatinöse Inhalt zu, wovon man gleich an dem Knöpfchen bei Beginn der Ausbauchung durch Jod etwas nachweisen kann.

Die Zellen der Hefe bestehen nur aus einer Zellwand und einem gelatinösen Inhalt, der körnig wird, und die Körner bestehen wieder aus der Zellwand und einem gelatinösen Inhalt, also aus Zellen; die Zellwand ist wahrscheinlich identisch mit der Cuticula der Konferven; die Celluloseschicht fehlt der Hefe, sowie den Konferven auch wiederum der Primordialschlauch, den H. v. Mohl in anderen Zellen nachgewiesen hat, fehlt. Die Ablagerung von Stärke findet bei den Konferven wie bei den anderen Pflanzen statt, wenn der gewöhnliche Bildungsprozess in der Zelle vermindert oder gehindert ist, und sie wird wieder verwendet, wenn dieser Prozess wieder beginnt.

Um das Eigenthümliche in der Zusammensetzung der Konferven am besten zu erkennen, untersuchte der Verfasser zuerst Oedogonium capillare (Kützing, Phycologia generalis, S. 255), bei welchem die

Zellwände sehr dünn sind und die Oberhaut so dünn ist, dass sie nur, wenn sie von jenen durch Schwefelsäure getrennt worden ist, sichtbar wird. Durch Jod und Schwefelsäure wird die Zellwand zuerst blau gefärbt, dann vollständig gelöst, während die Oberhaut braun gefärbt wird und lange Zeit noch unverändert zurückbleibt; diese schlägt sich in die Zwischenräume der Zellwand und in die Runzeln derselben so ein, dass sie nicht wie bei Conferva glomerata als ein zusammenhängender Schlauch davon getrennt werden kann. Der gelatinöse Inhalt füllt bei den Exemplaren, die untersucht wurden, und die im Oktober gesammelt worden waren, den ganzen inneren Raum der Zellen aus, und in diesem hatten sich noch keine neuen Zellen (Sporen) gebildet, auch wurde er weder für sich, noch nachdem er entfärbt worden war, durch Jod blau gefärbt.

Wenn die Konferven aus stehenden Gewässern, in die der Wind Staub hineinweht, genommen werden, so ist ihre Reinigung unmöglich, am besten erhielt sie der Verfasser aus den Wasserkübeln der Kunstgärtner, unter anderen durch die Güte des Herrn Bouché; doch auch an diesem haftete etwas Sand, Thon und kohlensaurer Kalk. Aus diesem Grunde war es nothwendig, die Conferva in einer gewogenen Glasröhre zu entwässern, diese dann mit dem Inhalt zu wägen, in das Verbrennungsrohr einzuschieben und in einem Strom von Sauerstoffgas zu verbrennen und nachher das Glasrohr mit der Asche wieder zu wägen. Bei 120° ging kein Wasser mehr fort, und bei 130°, welcher Temperatur die Substanz eine Zeit lang ausgesetzt wurde, fand noch keine Zersetzung statt. Der Stickstoffgehalt wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmt, der Stickstoff also gasförmig erhalten.

In 100 Theilen der Conferva waren enthalten:

45,70	Kohlenstoff,
5,83	Wasserstoff,
5,60	Stickstoff,
12,27	Asche,
30,60	Sauerstoff.

Nach einer anderen Untersuchung betrug der Kohlenstoff 44,7 und der Wasserstoff 6,04; bei dieser war jedoch der Aschengehalt nicht bestimmt worden, und die zufälligen Beimengungen, z. B. Sand u. s. w., konnten verschieden sein. Die Asche bestand aus 0,16 schwefelsaurem Kali, 0,05 Chlorkalium, 1,53 phosphorsaurer Kalkerde, 2,14 kohlensaurer Kalkerde, 0,62 kohlensaurer Magnesia, 0,42 Thon und das Uebrige, 7,35 pCt. nämlich, grösstentheils aus Sand und aus etwas Kieselsäure, von Infusionsthieren herrührend. Der kohlensaure Kalk sass zum Theil wenigstens in kleinen Krystallen auf der Oberfläche der Konferve.

Untersuchungen von Konferven, die vor Verunreinigungen geschützt und die in verschiedenen Stadien ihrer Entwickelung gesammelt worden, hofft der Verfasser in diesem Winter und im künftigen Sommer aufstellen zu können, um weitere Aufklärungen über ihre Zusammensetzung und Entwickelung zu erhalten; aus der angeführten Untersuchung geht jedoch schon mit Bestimmtheit hervor, dass die Konferven hauptsächlich aus zwei Substanzen, dem vegetabilischen Faserstoff (Cellulose) und einer Proteïnverbindung bestehen; von der letzteren würde die untersuchte nach dem Stickstoffgehalt berechnet 35 pCt. enthalten, berechnet man aus dem Sauerstoffgehalt die Menge der Cellulose, so erhält man einen Ueberschuss von Wasserstoff und Kohlenstoff, welcher theils von der Cuticula, theils auch von einer anderen im gelatinösen Inhalt enthaltenen Substanz herrührt.

Die rasche Vermehrung und das rasche Wachsthum der Konferven zwischen zwei Glasplatten unter sehr ungünstigen Verhältnissen lässt schon auf die schnelle Vermehrung in ruhig stehenden Gewässern, die der freien Luft und dem Sonnenlichte ausgesetzt sind, schliessen. Die Gräben der Marschgegenden und überhaupt stehende Gewässer, welche einen humusreichen Boden haben, füllen sich mit diesen Konferven während der heissen Jahreszeit an, die gegen den Herbst absterben und sich auf den Boden senken und nach einigen Jahren eine bedeutende Masse Moder bilden, der durch seinen Stickstoffgehalt, sowohl der Theorie als der Erfahrung nach, zu den kräftigsten Dungmitteln gehört und den besten Stalldung noch übertrifft. Trocknen die Gewässer, worin sich Konferven gebildet haben, ein, so verfaulen diese und verbreiten den unerträglichen Geruch der Gräben der Marsch- und Sumpfgegenden, ja die Masse dieser verfaulenden Konferven ist in einigen Buchten der Havelseen in gewissen Zeiten so gross, dass der Aufenthalt am Ufer derselben ganz unerträglich ist; und höchst wahrscheinlich sind es diese faulenden Konferven, welche die bösartigen Sumpffieber erzeugen.

78.

Ueber die Beschränkung
des Verkaufs von Opium und Arsenik.

Auszug aus einem Antrage und Bericht der wissenschaftlichen Deputation, Berlin 1848, S. 6.

Bei dem jetzigen raschen geistigen und materiellen Verkehr, der fortdauernd im Steigen ist, verbreiten sich Verbrechen und Laster so rasch, dass bei der Gesetzgebung andere Rücksichten zu nehmen sind, wie bisher; Veränderungen in derselben sind jetzt ein dringenderes Bedürfniss und müssen mehr oder weniger rasch vorgenommen werden,

wenn in anderen Ländern ein Uebel sich zu entwickeln anfängt oder schon Oberhand genommen hat. Ein solches Uebel ist der Genuss des Opiums, welcher viel gefährlicher als das übertriebene Branntweintrinken ist und auf eine Besorgniss erregende Weise in England verbreitet ist. Durch strenge Gesetze und eine sorgfältige Aufsicht hat die englische Regierung es verhindern können, dass in den Brauereien kein Opium mehr zum Bier hinzugesetzt wird; gewöhnlich wird es dem Branntwein beigemischt. Im Jahre 1834 wurden 27 253 Pfund in England, und im Jahre 1840 schon 45 589 Pfund Opium, also in 6 Jahren 18 336 Pfund Opium mehr verzollt eingeführt; von dieser Menge wird vielleicht nur der zehnte Theil als Arzneimittel und zur Bereitung von Morphium verbraucht. In Ost- und Westpreussen, in Pommern und in den Marken wurden als Durchschnitt der letzten Jahre jährlich nur 520 Pfund Opium verbraucht, und in ganz Preussen weniger als 1000 Pfund jährlich, also ungefähr 50 mal weniger als in England. In China wurden von 1832 bis 1833 23 693 Kisten oder 3 068 243 Pfund Opium verbraucht; im Jahre 1817 nur 3210 Kisten oder 415 695 Pfund, jetzt werden schon 5 200 000 bis 6 500 000 Pfund verbraucht, also ungefähr 6 000 000 Pfund oder 15 mal mehr als vor 30 Jahren (Hausmann, Voyage en Chine, 1844 bis 1846, T. III, p. 89). In Amerika ist der Genuss des Opiums gleichfalls sehr verbreitet, und absichtliche Vergiftungen damit kommen sehr häufig vor.

Die Verbreitung des Opiumgenusses in Preussen zu verhindern, hat die Regierung ganz in ihrer Hand, wenn nämlich durch ein Gesetz bestimmt wird, dass nur von Droguisten und Apothekern Opium verkauft werden darf, und von jenen sowie von den Fabrikanten das Morphium mit höchst wenigen näher zu bestimmenden Ausnahmen nur an Apotheker, von diesen jedoch nur nach Vorschrift eines Arztes an die Kranken verabfolgt werden darf.

Von anderen heftig wirkenden Substanzen, wie von Kockelskörnern, ist der Verkauf schon verboten, von anderen lässt er sich leicht verbieten oder wenigstens sehr beschränken.

Die schwierigste Aufgabe ist unstreitig, den Verkauf von Arsenikverbindungen zu beschränken und zu überwachen; mehr als die Hälfte von absichtlichen Vergiftungen geschehen durch arsenichte Säure (weissen Arsenik), und wenn diese Fälle auch noch selten bei uns sind, so kommen sie in Frankreich, und zwar besonders die Vergiftungen der Männer durch ihre Frauen, viel häufiger und auf eine Besorgniss erregende Weise vor. Die arsenichte Säure wird gewöhnlich unter dem Vorwande, schädliche Thiere zu tödten, gekauft, und der grösste Theil dieser Verbrechen würde nicht ausgeführt worden sein, wenn die Gelegenheit nicht vorhanden gewesen wäre, sich dieses Gift leicht zu verschaffen. Seit-

dem der Phosphor sich als ein besseres Vertilgungsmittel der schädlichen Thiere als die arsenichte Säure bewährt hat, kann der Verkauf der letzteren für diesen Zweck verboten werden. Die arsenichte Säure wird jedoch noch zu vielen anderen Gegenständen, und auf mancherlei andere Weise verwendet, wodurch sie mehr oder weniger für die Gesundheit gefährlich wird; besonders sind in neuerer Zeit arsenikhaltige Farben zum Bedrucken baumwollener Zeuge, zum Anstreichen der Zimmer und zu Tapeten in grosser Menge verbraucht worden. Zur Bereitung von arsenikhaltigen Anstrichfarben soll eine hiesige Fabrik jährlich 11 000 Pfund verwenden. Die schönste Farbe, das Schweinfurter oder Mitisgrün, enthält 58,6 pCt. arsenichte Säure, eine andere Anstrichfarbe, das Scheelsche Grün, 49,1 pCt. Zu mehreren anderen Farben, zu einigen Sorten von Braunschweiger und Neuwieder Grün, von Mineralgrün und Berggrün werden grössere oder geringere Mengen von arsenichter Säure verwendet. Auf den Wänden eines Zimmers, welche mit diesen Farben angestrichen sind, sind mehrere Pfund arsenichte Säure verbreitet; bei jedem Abstäuben der Wände, beim Reiben an denselben wird arsenichte Säure abgerieben und im Zimmer verbreitet, bald mehr, bald weniger.

Dasselbe findet bei den mit arsenikhaltigen Farben bedruckten Tapeten statt. Schabt man mit einem Messer nur eine sehr geringe Menge von der Farbe ab, und erhitzt sie in einem Glührohr, so erhält man einen Anflug von krystallinischer arsenichter Säure, und mit etwas Kohle gemengt, einen starken Arsenikspiegel. Ein Quadratzoll einer solchen Tapete gab vermittelst des in der Vereinszeitung 1843, No. 1 beschriebenen Apparates untersucht 0,0075 Arsenik oder 0,010 arsenichte Säure; dieses beträgt auf ein Zimmer von 25 Fuss Länge und Breite und 14 Fuss Höhe, wenn die Decke mit einer ähnlichen Farbe bemalt ist, also für eine Fläche von ungefähr 1500 Quadratfuss $4\frac{6}{10}$ Pfund arsenichte Säure. Am gefährlichsten sind die Tapeten, auf welchen die Farbe dick und matt aufgetragen ist und schon durch geringes Reiben abgelöst wird. Diese Farben, die allgemein verbreitet sind, bringen viele Unglücksfälle hervor, deren Ursache man bisher verkannt hat. Sie werden noch dadurch gefährlicher, dass sie in Berührung mit Papier und mit den Substanzen, womit sie vor dem Auftragen gemengt worden sind, und mit dem Kalk der Wände auf eine noch nicht gehörig ermittelte Weise, wenn sie feucht werden, sich zersetzen, wobei ein nach Knoblauch riechender gasförmiger Körper sich entwickelt. Schon seit längerer Zeit sind hier in Berlin Krankheiten und Todesfälle vorgekommen, die von diesen Farben herrühren. Leopold Gmelin hat schon vor 8 Jahren vor den nachtheiligen Ausdünstungen grüner Oelanstriche und Tapeten gewarnt, und besonders hat Herr Sanitätsrath von Basedow zu Merseburg, wo fast in jedem Hause Zimmer mit grünen Arsenik-

farben vorkommen, zu wiederholten Malen (in der Medizin. Ztg.) hierauf aufmerksam gemacht.

Eine andere, ebenso gefährliche Anwendung ist die in den Druckereien und Färbereien baumwollener Zeuge. Vor 20 Jahren wurden Zeuge mit arsenichtsaurem Kupferoxyd gefärbt. Diese Farbe ist aber von den Fabrikanten selbst wegen der schädlichen Einwirkung auf die Gesundheit, aufgegeben worden. In neuerer Zeit ist arseniksaures Chromoxyd zum Bedrucken häufig in Anwendung gekommen. Basisch arseniksaures Chromoxyd wird in Salzsäure gelöst und vermittelst Traganthwasser aufgedruckt, durch Wärme oder durch ein Kalkbad wird die Salzsäure entfernt und das arseniksaure Chromoxyd bleibt auf der Faser zurück. Ein Quadratzoll eines solchen Zeuges gab 0,0012 Gran Arseniksäure, welches für ein gewöhnliches Kleid von 30 Quadratfuss Fläche 84 Gran Arseniksäure beträgt. Da ein Gran Arseniksäure schon tödlich wirken kann, und die mit den arsenikhaltenden Farben bedruckten Kleidungsstücke, theils mit dem Körper unmittelbar in Berührung kommen, z. B. Halstücher, theils durch den Schweiss ausgezogen werden können, auch auf mannigfaltige, nicht vorherzusehende Weise, selbst z. B. durch Abreiben, von den Farbstoffen, in den Magen oder in die Lungen gelangen kann, so ist es in der That zu verwundern, dass nicht mehr Unglücksfälle, welche durch diese Zeuge hervorgebracht worden, bekannt geworden sind. Auf der anderen Seite wirken beim Gebrauch dieser Zeuge nur sehr geringe Mengen des Giftes auf den Körper ein, und die Anwesenheit desselben zu vermuthen, war für den zu Rathe gezogenen Arzt gar keine Veranlassung, so dass das Unwohlsein und die Krankheiten, welche dadurch erzeugt wurden, leicht anderen Ursachen zugeschrieben werden konnten. Weniger gefährlich ist die Anwendung des arseniksauren Kalis zu Reservagen und des Auripigments zur Indigküpe, doch würde es besser sein, statt jenes ein anderes Mittel, und statt dieses Zinnoxydulhydrat anzuwenden. In der Seidenfärberei wurden früher zur Schwarzfärbung grosse Mengen arsenichter Säure verwendet; die Färber haben jedoch eingesehen, dass sie auch ohne diese gefährliche Substanz dieselben schönen Farben erhalten können, und daher die Anwendung derselben wegen der damit verbundenen Gefahr fast allgemein aufgegeben.

Die Verwendung der arsenichten Säure beim Ausstopfen von Thieren ist sehr unbedeutend, und die zu den Stearinlichtern ganz aufgegeben. — Zur Glasfabrikation wird noch eine sehr bedeutende Menge arsenichter Säure verbraucht; die wissenschaftliche Deputation hat sich von zwei der ausgezeichnetsten Glasfabrikanten in Preussen, von dem Herrn Metzger in Zechlin und Herrn Schrader bei Minden, über den Gebrauch derselben Auskunft geben lassen; beide sind der Meinung, dass nach dem jetzigen Zustande der Glasfabrikation sie nicht

zu entbehren sei. Uebrigens ist bei dieser Fabrikation die Anwendung derselben nicht Besorgniss erregend; der Verbrauch derselben lässt sich hierbei leicht überwachen; fast aller Arsenik entweicht gasförmig und kann bei dem starken Zuge in den Glashütten den Arbeitern nicht schädlich werden. Sollte auch etwas arsenichte Säure oder Arseniksäure in die Glasmasse übergehen, so besteht diese aus in Wasser vollkommen unlöslichen Verbindungen, so dass die darin enthaltene Arsenikverbindung ebenso wenig zu fürchten ist, wie das Bleioxyd im gewöhnlichen Bleiglase.

Berücksichtigt man nun, dass in den meisten Fällen die grünen arsenikhaltigen Farben durch andere, ja selbst durch schönere ersetzt werden können, so scheint ein Verbot dieser Farben zum Anstrich, zum Tapetendruck und in der Färberei zeitgemäss und aus Rücksicht auf die Gesundheit nothwendig. Auch ist die Ausführung eines solchen Verbots nicht mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, indem sowohl der Verkäufer der arsenichten Säure (des weissen Arseniks) sowie die Fabrikanten und Färber und die Verkäufer der Waaren derselben leicht zur Strafe gezogen werden können, und eine Untersuchung solcher Waaren auf Arsenik leicht anzustellen ist. Der Verkauf der arsenichten Säure würde also nur noch an die Glasfabrikanten und ausnahmsweise an einige Personen, die den Gebrauch derselben besonders nachzuweisen hätten, sowie an Apotheker zur Bereitung eines bekannten Arzneimittels frei zu geben sein.

Infolge dieses Antrages der wissenschaftlichen Deputation haben die Minister des Innern und der Finanzen durch eine Verfügung vom 3. Januar 1848 die fernere Anwendung der mittelst Arsenik dargestellten grünen Kupferfarben zum Färben oder Bedrucken von Papier, namentlich zum Anstreichen von Tapeten und Zimmern, sowie den Handel mit den obigen mittelst solcher Farben gefärbten Gegenstände bei einer Strafe bis zu 50 Thalern untersagt und darauf hingewiesen, dass im Falle eines durch Uebertretung dieses Verbots entstandenen Schadens die Uebertreter ausserdem von der nach den allgemeinen gesetzlichen Vorschriften verwirkten Strafe betroffen werden.

Beide Minister haben sich jedoch gegen den Erlass eines Verbots der mit Arsenikfarben gefärbten und bedruckten Zeuge erklärt. Die wissenschaftliche Deputation hat für den Augenblick keine Veranlassung gehabt, aus Gesundheitsrücksichten den Erlass eines solchen Verbots für dringend zu erachten, da die mit grünen Arsenikfarben hier und im Elsass bedruckten Zeuge jetzt (1849) nicht mehr in der Mode sind, und statt des arseniksauren Kalis als Reservage ein anderes Mittel glücklicherweise aufgefunden worden ist, nämlich Citronensaft, den man zum Theil mit Natron sättigt, welches sich so gut bewährt hat, dass es jetzt allgemein von den Fabrikanten angewendet wird.

Da jedoch möglicherweise noch arsenikhaltige Zeuge dieser Art im Gebrauch sein und neue mit anderen Arsenikverbindungen gefärbte oder bedruckte Zeuge in Gebrauch kommen könnten, so schien es der wissenschaftlichen Deputation zweckmässig, die Aerzte und Medizinalbehörden, denen die mögliche Vergiftung durch solche Kleidungsstücke unbekannt geblieben ist, darauf aufmerksam zu machen, so dass, wenn sich mehrere Unglücksfälle herausgestellt haben, hinreichende Gründe vorhanden sind, solche Kleidungsstoffe gesetzlich zu verbieten.

Ausserdem wird wahrscheinlich kein besonderes Verbot nothwendig sein, da wenigstens in den Sitzungen des vereinigten ständischen Ausschusses in zwei besonderen Paragraphen, § 346 und 347, ein solches Verbot schon angenommen ist.

§ 346. Wer vorsätzlich Brunnen oder ähnliche Wasserbehälter oder zum öffentlichen Verkaufe oder Verbrauche bestimmte Waaren vergiftet oder denselben Substanzen beimischt oder zusetzt, von denen ihm bekannt ist, dass sie auf gleiche Weise wie Gift lebensgefährlich sind, ingleichen, wer solche vergiftete oder mit lebensgefährlichen Substanzen vermischte Waaren wissentlich verkauft, soll, wenn in Folge hiervon ein Mensch das Leben verliert, mit dem Tode, sonst aber mit Zuchthaus von 5 bis zu 15 Jahren bestraft werden. Liegt der Handlung Fahrlässigkeit zu Grunde, und ist ein Schade daraus wirklich entstanden, so ist auf Gefängnissstrafe zu erkennen.

§ 347. Wer Gegenstände, aus deren Gebrauch wegen ihrer an sich schädlichen Beschaffenheit oder wegen ihrer Vermischung mit schädlichen Stoffen Schaden entstehen kann, mit absichtlicher Verschweigung ihrer schädlichen Eigenschaft zum Verkauf oder Gebrauch feil hält, obgleich er von ihrer Schädlichkeit Kenntniss hat, soll mit Konfiskation der Vorräthe und mit Gefängniss oder Strafarbeit bis zu 5 Jahren, sowie mit fakultativem Verlust der Ehrenrechte bestraft werden.

Einen Arsenikgehalt in Zeugen, Papier, Tapeten u. s. w. kann man sogleich erkennen, wenn man diese Gegenstände anzündet, die Flamme auslöscht und den Rauch riecht. Jeder Chemiker und erfahrene Apotheker bemerkt sogleich den deutlichsten Knoblauchsgeruch, und die nähere Bestimmung desselben, besonders die quantitative, geschieht am zweckmässigsten in dem von der wissenschaftlichen Deputation (siehe S. 523 u. f.) angegebenen Apparate. Sollten neue arsenikhaltige Farben eingeführt und auf diese Weise aufgefunden werden, so würde es schon die Pflicht eines jeden rechtlichen Menschen sein, dieses bekannt zu machen, und gegen eine Verbreitung derselben würden alsdann die gehörigen Maassregeln getroffen werden können.

79.

Ueber die Veränderung
der Lichtbrechung durch die Wärme.

(Bericht nach einem im Nachlass vorgefundenen Manuskript wortgetreu wiedergegeben.)

(Gelesen in der Berliner Akademie, 3. August 1848.)

Die Lichtbrechungsverhältnisse, welche ich in einer Abhandlung, die ich vor zwei Jahren der Akademie vorgelegt habe, waren durch die Vergleichung des Lichtbrechungsverhältnisses des Wassers mit denen anderer Körper, die ich untersucht hatte, bestimmt worden, wobei ich nicht stets bei derselben Temperatur beobachten konnte; um sie genau miteinander vergleichen zu können, war eine genaue Bestimmung des Lichtbrechungsverhältnisses des Wassers bei verschiedenen Temperaturen nöthig, und ich habe jene Bestimmungen nicht bekannt machen mögen, ohne diese Untersuchung angestellt zu haben.

Ich habe vergebens nach irgend einer früheren Angabe über die Veränderung des Brechungsvermögens des Wassers durch die Wärme gesucht. Arago hatte schon vor vielen Jahren die Absicht, die Interferenzerscheinungen zweier Lichtstrahlen, die durch gleichlange Wasserschichten von ungleicher Temperatur gegangen waren, für diese Bestimmung zu benutzen; ich finde jedoch in einer neueren Abhandlung desselben, in welcher er dieses Mittel benutzt, um dieses Brechungsverhältniss der bei 27° C. mit Wasser gesättigten und trockenen Luft zu bestimmen und wo er eine Veranlassung hatte, indem er von der Möglichkeit spricht, dadurch beim Wasser Veränderungen in der Brechung des Wassers nahe dem Dichtigkeitsmaximum von $\frac{1}{40}$° nachzuweisen, diese Bestimmung gleichfalls anzuführen, nichts von Versuchen über diese Veränderungen angeführt. Auch von den Veränderungen der Lichtbrechung anderer Körper durch die Wärme habe ich keine genauen Zahlenangaben finden können.

Diese Veränderungen sind jedoch von besonderer Wichtigkeit, um überhaupt einen Zusammenhang zwischen dem Brechungsvermögen der Körper und ihrer Zusammensetzung aufzufinden, und ich habe aus diesem Grunde bei einer grösseren Anzahl von Substanzen sie zu bestimmen gesucht.

Ich habe für diese Bestimmung denselben Apparat angewendet, den ich schon in einer früheren Abhandlung (siehe S. 568 u. f.) beschrieben habe. Den Gegenstand, von dessen Bild ich die Ablenkung

*) Pogg. Ergänzungsschr. 1842, S. 443. Compt. rend. X., S. 813.

bestimmte, habe ich durch zwei mit Wasser gefüllte Prismen von nahe demselben Winkel beobachtet. Die Temperaturdifferenz der Flüssigkeit wurde durch Thermometer, die $\frac{1}{20}$° noch mit Sicherheit zu beobachten zuliessen, beobachtet, und zwar durch einen Gehülfen in dem Augenblick, wenn ich die Messung selbst anstellte; durch Auf- und Niederbewegen einer Platte, in welcher für das Thermometer eine Oeffnung angebracht war, wurde in allen Theilen der Flüssigkeit dieselbe Temperatur hervorgebracht. Die Prismen haben eine Höhe von 3 Zoll, die Seiten 3 Zoll Länge; sie enthalten 200 g Wasser. Sie bestehen aus Messing und sind zum Durchlassen des Lichtes mit Löchern, die durch Glasplatten mit parallelen Flächen verschlossen sind, versehen. Der Winkel der Prismen betrug ganz nahe 45°. Die Bestimmung dieser Winkel habe ich dadurch späterhin umgehen können, dass ich Prismen von 45°, so genau wie der Künstler sie anfertigen konnte, verwendete, und die Brechungswerthe derselben durch Flüssigkeiten, deren Brechung ich genau kannte, bestimmte. Für diesen Zweck finde ich Alkohol von 84$\frac{1}{4}$ pCt. am zweckmässigsten; bei diesem Gehalte nämlich ist das Brechungsvermögen desselben am stärksten, und es nimmt, wie es immer bei solchen Grenzen der Fall ist, dasselbe nahe unter und über diesem Gehalt so unbedeutend ab, dass man durch die gewöhnlichen Mittel sich stets eine Flüssigkeit von demselben Brechungsvermögen verschaffen kann. Das Brechungsvermögen dieser Flüssigkeit wurde nach der in einer früheren Abhandlung angegebenen Methode bestimmt, nämlich mit einem Prisma von 60°, worin der Alkohol eingefüllt war, und das in einem mit Wasser gefüllten Gefäss mit parallelen Wänden stand. Die Dispersion des Alkohols und Wassers sind einander so gleich bei gleichen Prismen, dass das Bild des Spinnenfadens des vorderen Fernrohres durchaus farblos erschien. Bei 14$\frac{2}{3}$° C. betrug die Ablenkung 2730$\frac{1}{3}$ Mikrometertheile (Mth.) der Schraube. Auf 15° berechnet, beträgt er 2727$\frac{1}{3}$, und da 1 Mth. = 2,968″, so beträgt die Ablenkung 8201″, das Brechungsvermögen dieses Alkohols daher, wenn das des Wassers 1,331 ist, beträgt 1,3653, oder das Brechungsvermögen des Alkohols ist um 0,0343 grösser als das des Wassers.

Bei allen Substanzen, deren Dispersionsvermögen dem des Wassers so nahe ist, dass es nicht beobachtet werden kann, habe ich stets angegeben, um wieviel das Brechungsvermögen derselben grösser ist als das des Wassers; für die Bestimmung der Brechbarkeit der verschiedenen Strahlen hat man diese Zahl alsdann zu den Werthen des Brechungsvermögens des Wassers für den verschiedenen Strahl hinzuzufügen. Ebenso bin ich bei der Angabe des Brechungsvermögens der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen verfahren.

Bei den Prismen von 45° beträgt ein Theil in dem Mikrometer, wenn der Strahl aus Wasser in eine dichtere Flüssigkeit geht, 0,00001443 und $1'' = 0,000004858$, und wenn der Strahl aus Wasser in eine dünnere geht, 0,00001433 und $1'' = 0,000004825$, wenn die Ablenkung nicht über 100″ beträgt; in ersterem Fall entspricht ein Theil vom Mikrometer 0,0000433 Theilen und im zweiten 0,00004301 Wasser; für andere Ablenkungen habe ich mir, um die Berechnung jedes Versuches zu ersparen, ähnliche Bestimmungen gemacht und eine Tabelle derselben angefertigt.

Am wichtigsten war es, beim Wasser bei gleicher Dichtigkeit und verschiedener Temperatur das Brechungsvermögen zu untersuchen. In das mir zugekehrte Prisma, welches ich mit A bezeichne, brachte ich Wasser von höherer Temperatur hinein, und in dem anderen Prisma erhielt ich durch hineingelegte Eisstücke und dadurch, dass die Temperatur des Zimmers ungefähr 0° oder tiefer war, die nöthige niedrige Temperatur.

Temperatur von A = 0,5	„ „ B = 8,25	Ablenkung 13½ Theile.
Temperatur von A = 0,5	„ „ B = 8,25	Ablenkung 15 Theile.
Temperatur von A = 0,5	„ „ B = 8,25	Ablenkung 13 Theile.

Der Winkel aus diesen Beobachtungen beträgt 13,8 Mth. (Mikrometertheile) oder 41½″, und da das Wasser bei 0,5 nahe 0,0000200 dichter ist als das von 8,25°, welche eine Ablenkung von ½ Mth. betragen, so beträgt die Ablenkung, welche das Wasser bloss dadurch, dass die Temperatur um (8,25°—0,5°) 7,75° erniedrigt worden ist, 13,3 Mth. oder 40″, wodurch also das Brechungsvermögen des Wassers von 8,25° bis 0° um 0,000191 vermehrt worden ist, welches für 1° C. 0,0000246 beträgt; eine Zusammenziehung um 0,000743 würde dieselbe Vermehrung bewirken.

Ich habe das Brechungsvermögen des Wassers bis zu der Temperatur von 70° C. bestimmt; das Verzeichniss der einzelnen Beobachtungen lasse ich hier folgen. (Ein solches Verzeichniss hat sich unter den hinterlassenen Papieren nicht mit Sicherheit ermitteln lassen.) Wenn die Luft des Zimmers warm und feucht war, so dass die Gläser des erkalteten Prismas beschlugen, versah ich sie mit Röhren, die aus Papier und Baumwolle, mit welcher Chlorcalcium umwickelt war, bestanden.

Aus allen diesen Beobachtungen geht hervor, dass dies lichtbrechende Vermögen des Wassers abhängig ist sowohl von der Aus-

dehnung desselben, indem alsdann weniger Wasser in denselben Raum hineingeht, als auch von der Wärme, und zwar findet man für jeden Grad fast nahe dieselbe Veränderung durch die Wärme. Wenn man bei einer höheren oder niedrigeren Temperatur beobachtet, so beträgt von 4° C. bis 20° C. nach drei Versuchen, die an verschiedenen Tagen und unter sehr verschiedenen Umständen angestellt wurden, die Ablenkung 62, 65½ und 63 Mth., also im Mittel 63½; die Zusammenziehung des Wassers von 20° bis 4° C. beträgt 0,00155, die Veränderung der Brechung um 63½ Mth. beträgt 0,00090995 Theile, welche gleich 0,00275 Theile Wasser sind, also gleich 0,00120 Theile mehr als die Ausdehnung beträgt, also auf 1° C. $\left(\frac{0,00120}{16}\right) = 0,00075$ Theile.

Von 26,5° bis 60° betrug die Ablenkung 347 Mth. und von 4,1° bis 26,5° 111 Mth., also von 4,1 bis 60° 458 Mth., welche gleich einer Veränderung im Brechungsvermögen von 0,006363 = 0,01983 Wassertheilen, also, da die Ausdehnung des Wassers um 0,016133 verändert, um 0,003697 Theile mehr, also auf 1° C. $\left(\frac{0,003697}{55,90}\right)$ um 0,00066 Theile.

Aus den meisten Versuchen ergiebt sich, dass für jeden Grad, worum das Wasser erwärmt wird, das Brechungsvermögen des Wassers um 0,000247 Theile abnimmt.

Zunächst war es nun von Wichtigkeit, andere Flüssigkeiten, deren Ausdehnung und Wärmekapazität genau ermittelt ist oder sich leicht ermitteln lässt, auf dieselbe Weise wie Wasser zu untersuchen, um irgend einen Zusammenhang zwischen diesen Eigenschaften und dem Brechungsvermögen aufzufinden. Ich wählte dazu den Alkohol, den Aether, den Schwefelkohlenstoff, das Mandelöl und Rüböl.

Das Brechungsvermögen des **Alkohols**, der für diesen Zweck rein und wasserfrei dargestellt wurde, und dessen spezifisches Gewicht 0,796 bei 15° betrug, war bei 15° C. 1,36792; die Veränderungen desselben wurden zwischen 12° und 28° C. ermittelt.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dass kein bestimmbarer Unterschied zwischen den Veränderungen des Brechungsvermögens bei der höchsten und niedrigsten Temperatur stattfindet; im Mittel beträgt die Veränderung 28,5 Mth. für 1° C. = 0,000419 Theile des Brechungswerthes = 0,001139 Alkoholtheile, und da die Ausdehnung des Alkohols bei dieser Temperaturveränderung für 1° C. = 0,00094 beträgt, so bewirkt 1° C. für sich eine Brechungswerthveränderung von 0,00199, in Alkohol ausgedrückt, also 0,000732 vom ganzen Brechungsvermögen. Die Veränderungen der Brechungswerthe bei Wasser und Alkohol verhalten sich also bei diesen Temperaturveränderungen wie 0,00075 : 0,00199, oder wie 1 : 2,65.

Das Brechungsvermögen des **Aethers** war bei 15° 0,0252 grösser als das des Wassers, also 1,3562, sein spezifisches Gewicht 0,732; durch Schütteln mit Wasser und vorsichtige Destillation und nachherige Rektifikation über Chlorcalcium war er von Wasser und Alkohol gereinigt worden. Die Beobachtungen wurden zwischen $16\frac{3}{4}$ und $25\frac{4}{5}$° C. angestellt.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass ein bei Aether kaum bestimmbarer Unterschied zwischen dem Brechungsvermögen bei verschiedener Temperatur für dieselbe Temperaturdifferenz zu beobachten ist; im Mittel beträgt die Veränderung für 1° C. 37,6 Mth. = 0,000553 Theile des Brechungswerthes, welche 0,001552 Aethertheilen entsprechen, und da die Ausdehnung des Aethers bei der Temperatur, wobei die Beobachtungen angestellt wurden, für 1° C. = 0,00151 beträgt, so bewirkt die Temperaturdifferenz von 1° C. für sich eine Brechungsveränderung von 0,000042, in Aether ausgedrückt, oder 0,00001496 vom ganzen Brechungsvermögen des Aethers. Die Veränderungen der Brechungswerthe beim Wasser und Aether verhalten sich also für dieselben Temperaturveränderungen wie 0,00075 : 0,00001496, oder wie 1 : 0,02.

Beim Aether ist diese Veränderung also fast verschwindend. Ich habe die Versuche mit dem Aether auf die mannigfaltigste Weise abgeändert und in neueren Zeiten so angestellt, dass ich in dem gewöhnlichen Apparat in das dreiseitige Prisma Aether hineinbrachte und es dann in das Gefäss mit Wasser stellte und die Beobachtung bei einer niedrigeren und höheren Zimmerwärme anstellte. Diese Versuche lassen wegen der sehr langsamen Temperaturveränderungen eine grosse Genauigkeit zu; sie führten zu demselben Resultat wie die früher erwähnten Versuche. Einige Schwierigkeit verursacht das Dichten des Aethergefässes; man erreicht es, wenn man den dem Aether zugekehrten Theil des Randes der Glasplatte, welcher aufliegt, mit Leim und den dem Wasser zugekehrten mit Schellack überzieht.

Es konnte noch die Ungleichheit in der Bestimmung der Ausdehnung liegen; ich habe dabei die von Gay-Lussac ermittelte zu Grunde gelegt; obgleich ich keinen Grund habe, ihr nicht zu vertrauen, so werde ich sie der Vollständigkeit wegen noch wiederholen.

(Diese Bestimmungen haben sich unter den nachgelassenen Papieren nicht mit Sicherheit feststellen lassen.)

Von dem **Mandelöl** und **Rüböl** habe ich die weissen genommen, welche man im Handel erhält; das Rüböl war raffinirt. Das Mandelöl hat nach Wollaston ein Brechungsvermögen von 1,470, das Rüböl hat nahe dasselbe. Die Versuche wurden zwischen $15\frac{1}{4}$° und $26\frac{1}{2}$° angestellt.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass bei diesen Oelen, wie beim Alkohol und Aether, bei verschiedener Temperatur die Veränderung im

Brechungsvermögen dieselbe ist; im Mittel beträgt sie beim Mandelöl $22\frac{3}{4}$, beim Rüböl 23,5 Mth.; sie ist also nahe dieselbe. 23,5 Mth. sind = 0,000331 Theile des Brechungswerthes und = 0,000705 Mandelöltheile. Nach (unleserlich) beträgt zwischen 10 bis 20° die Ausdehnung des Mandelöls für 1° C. 0,000733; es bewirkt also die blosse Temperaturdifferenz von 1° C. eine Veränderung von 0,000028 im Brechungswerthe, in Mandelöltheilen ausgedrückt, oder 0,000076 vom ganzen Brechungsvermögen.

Da jedoch die Bestimmung der Ausdehnung des Mandelöls kein grosses Vertrauen verdient, und dieses Oel selbst nicht stets von derselben Beschaffenheit ist, so wird es nothwendig sein, bei einem und demselben Oel die Ausdehnung und die Veränderung des Brechungsverhältnisses zu bestimmen, welches ich mir zu thun vorbehalte.

Das Brechungsvermögen des **Schwefelkohlenstoffs** beträgt nach Brewster 1,678. Wegen des grossen Brechungsvermögens konnte die eine Seite des anderen Prismas nicht perpendikulär gestellt werden, doch reichte es hin, um ein gutes Bild zu erhalten, die Prismen so zu stellen, dass die geringste Ablenkung des Strahls stattfand; vermittelst Alkohol wurde gefunden, dass die Brechungswerthe dieses Apparates zu dem, welcher bei den vorhergehenden Versuchen angewandt wurde, wie 1940 : 2053 oder wie 1 : 1,058 sich verhalten. Die Versuche wurden zwischen 12,5 und 19,5° C. angestellt.

Aus den Versuchen ergiebt sich, dass bei verschiedener Temperatur die Veränderungen im Brechungswerth dieselben sind; das Mittel beträgt für 1° C. 50,5 Mth., welches auf den gewöhnlichen Apparat berechnet, 53,43 Mth. giebt, welche gleich 0,000775 des Brechungswerthes und gleich 0,00143 Schwefelkohlenstofftheile sind. Der Schwefelkohlenstoff dehnt sich um 0,00117 für jeden Grad aus, also bewirkt die blosse Temperaturdifferenz eine Veränderung im Brechungsvermögen von 0,00025 Schwefelkohlenstofftheile oder 0,0001705 Theile vom Brechungswerth. Die Veränderung des Brechungsvermögens des Wassers und Schwefelkohlenstoffs verhalten sich also wie 0,00075 : 0,00025 oder wie 3 : 1.

Aus diesen Versuchen geht mit Bestimmtheit hervor, dass die Wärme das Brechungsvermögen der Stoffe verändert; vergleicht man aber die Grösse dieser Veränderungen mit anderen Eigenschaften, so zeigt sich durchaus kein Zusammenhang. Alkohol, welcher eine geringere Wärmekapazität als Wasser hat und sich stärker als Wasser ausdehnt, erleidet durch die Wärme eine viel grössere Veränderung in dem Brechungsvermögen als Aether, welcher noch stärker als Alkohol sich ausdehnt und eine noch geringere Wärmekapazität besitzt.

Ich bin im Stande, durch einen neuen Apparat auch Körper, deren Dispersionsvermögen sehr voneinander verschieden ist, in Bezug auf diese Wirkung der Wärme jetzt zu vergleichen, indem ich die einen in das Prisma von 60° bringe und dieses in ein Prisma stelle, dessen Winkel ich von 0 bis 90° verändern kann und in dieses die andere Flüssigkeit giesse. Durch diese Prismen beobachte ich einen Spalt, der im Fokus eines Fernrohrs sich befindet und der durch Licht erleuchtet wird, welches durch salpetrichtsaure Dämpfe geht; man kann die Streifen, welche man alsdann beobachtet, zu sehr genauen Bestimmungen benutzen. Vielleicht darf ich hoffen, auf diese Weise Substanzen der Untersuchung zu unterwerfen, die durch ihre chemische Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften zu allgemeinen Resultaten führen.

Mit der Beantwortung einer anderen Frage, von welchem Einfluss nämlich die Wärme ist, welche bei der chemischen Verbindung der Körper frei wird, hoffe ich mich in einer folgenden Abhandlung beschäftigen zu können.

80.

Ueber die Zusammensetzung

der Wand der Pflanzenzelle.

Berl. Akad. Ber. 1850, S. 102—110; ausserdem veröffentlicht in J. prakt. Chem. 50, 1850, S. 144—152; J. Pharm. 10, 1851, S. 145—149; Ann. Pharm. 75, 1850, S. 305—314.

Die Wand der Pflanzenzelle hat zwei Bestandtheile, die Cellulose und die Korksubstanz. Reine Cellulose ist das Papier, welches mit reinem Wasser in Schweden dargestellt wird; in der Bastzelle des Flachses ist oft noch ein Zelleninhalt zurückgeblieben, der mit Jod sich braun färbt und darauf mit Schwefelsäure benetzt nicht blau wird; er ist nur in sehr geringer Menge vorhanden und wird fast ganz durch die mechanische Bearbeitung der Leinwand zu Papier, wodurch die einzelnen Zellen zerrissen und zerquetscht werden, und durch die chemische beim Bleichen entfernt; eine verdünnte Natronlösung nimmt die letzten Mengen weg, verändert aber schon etwas die Zusammensetzung der Cellulose. Die Bastzelle besteht, wie man es beim Papier an derselben durch Kochen mit Salzsäure erkennen kann, aus einzelnen, nebeneinander liegenden Längsfasern, Primitivfasern; diese Struktur und die Eigenschaft der Cellulose, mit Wasser sich zu netzen, ist die Ursache, dass die Bastfaser leicht Wasser einsaugt und sehr hygroskopisch ist. Beim Trocknen und Abwägen derselben muss man daher sehr sorgfältig sein; nach der Methode, welche der Verfasser in seinem Lehrbuch beschrieben hat, erhält man stets ein sicheres Resultat.

Papier, bei 140° in einem trocknen Luftstrom getrocknet, gab in 100 Theilen

43,99 Kohlenstoff,
6,20 Wasserstoff,
49,31 Sauerstoff,
0,50 Asche.

Papier, mit Natronlösung von 1,060 längere Zeit gekocht, die dabei sich etwas färbte, gab in 100 Theilen

45,70 Kohlenstoff,
6,24 Wasserstoff,
48,79 Sauerstoff,
0,27 Asche.

Diese Asche bestand grösstentheils aus kohlensaurer Kalkerde.

Aus dem ersten Versuch folgt, dass die Cellulose aus 12C 20H 10O bestehe, und nicht wie Mulder aus seinen Versuchen schliesst, aus 24C 42H 21O; durch die Natronlösung ist das Papier ein wenig zersetzt, obgleich auch das Resultat der zweiten Analyse für dieselbe Zusammensetzung spricht. Setzt man die Einwirkung der Lösung der Alkalien auf Cellulose länger fort, so färbt sich diese mit Jod violett, und wenn die Lösung so konzentrirt ist, dass sich Wasserstoff anfängt zu entwickeln, so bleibt beim Zusatz von Wasser ein Rückstand von der Form der Cellulose, der durch Jod dunkelblau, fast schwarz gefärbt wird, und im Wasser löst sich eine Verbindung von Kali mit Cellulose, aus welcher diese durch eine Säure gefällt wird. Braune und schwarze Verbindungen, ulmin- und huminähnliche Substanzen, werden bei dieser Einwirkung nicht gebildet.

Dass die angeführte Zusammensetzung die richtige ist, dafür spricht auch, dass durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure die Substanzen der Gruppe, wohin die Cellulose gehört, entweder in isomere Modifikationen übergeführt werden oder Wasser aufnehmen, jedoch nie Wasser daraus ausgeschieden wird. Die vollständige Umänderung der Cellulose vermittelst Schwefelsäure in Stärke und Dextrin ohne bemerkbare Nebenprodukte ist das beste Kriterium für die Reinheit derselben. Dass in der That Stärke gebildet wird, kann man am besten erkennen, wenn man einen langen schmalen Streifen reines Filtrirpapier auf eine Glasplatte legt, es benetzt und dann in die Mitte einen Tropfen Schwefelsäure fallen lässt und so lange wartet, bis man unter dem Mikroskop bemerkt, dass die Bastfaser an einigen Stellen vollständig aufgequollen ist; diese schwillt nämlich dabei ebenso stark auf, wie die Stärke mit heissem Wasser, gewöhnlich beträgt die Anschwellung mehr als das Vierfache nach einer Richtung; sie bildet dann eine gallertartige, kleister-

ähnliche Masse; lässt man dann über das Papier so lange Wasser fliessen, bis die Schwefelsäure weggewaschen ist, und tränkt es nachher mit einer verdünnten Lösung von Jod in Jodkaliumlösung, so sieht man deutlich, dass alle gehörig aufgequollenen Stücke die bekannte, schöne, blaue Farbe annehmen, und ist diese Farbe an der Luft verschwunden, so kann man sie stets durch einen neuen Zusatz Jodauflösung wieder herstellen. Lässt man die Schwefelsäure in der Mitte des Streifens so lange einwirken, dass die Cellulose gelöst wird, und wäscht dann aus, so hat man von dieser Stelle bis zu der, wo das Papier noch unzersetzt ist, alle Modifikationen, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Cellulose bis zum Dextrin entstehen.

Salpetersäure von 1,20 wirkt kalt gar nicht, im Wasserbade nur sehr wenig auf Cellulose ein.

Von ganz besonderem Interesse und charakteristisch für die Cellulose ist ihre Verwandlung durch ein eigenes Ferment. Man verschafft sich dieses Gährungsmittel, wenn man zerschnittene, halbverfaulte Kartoffeln und zugleich Stücke von frischen in Wasser legt und so lange an einem nicht zu kalten Orte stehen lässt, bis die Zellen der frischen anfangen sich leicht abzulösen; es bildet sich gleichfalls, nur langsamer, wenn man zerschnittene frische Kartoffeln mit Wasser übergossen hinstellt. Die Flüssigkeit filtrirt man und setzt zu derselben frische in Scheiben geschnittene Kartoffeln hinzu; sind diese zerlegt, so kann man einen Theil der Flüssigkeit mit Wasser versetzen und neue Kartoffelscheiben zusetzen, die schnell zersetzt werden und auf diese Weise die wirksame Flüssigkeit vermehren; ganz also wie bei der Gährung eines Malzauszuges das Ferment, der Gährungspilz, sich vermehrt, vermehrt sich auch dieses Ferment. Es wirkt nur auf die Cellulose, welche ohne weitere Beimengung die Wände der mit Stärke gefüllten Kartoffelzellen bildet; zuerst trennen sich dadurch die Zellen voneinander, so dass es kein bequemeres und vollständigeres Mittel giebt, die Zellen mit ihrem Inhalt getrennt voneinander zu erhalten und beobachten zu können; nachher werden auch die Zellwände gelöst und die Stärkekügelchen fallen heraus; in 24 Stunden wird auf diese Weise eine Kartoffelscheibe bis auf zwei Linien tief so erweicht, dass man diesen Theil mit einem Pinsel wegnehmen kann, unter der erweichten Schicht liegt die harte Kartoffelmasse, so dass successive von aussen nach innen dieser Prozess vor sich geht; nicht so, dass die ganze Kartoffel sogleich bis ins Innerste von dem Ferment durchdrungen wird. In der wirksamen Flüssigkeit ist keine Spur eines Pilzes zu entdecken, dagegen ist sie ganz mit Vibrionen angefüllt, die auch hier das Wirksame sein mögen. Der Verfasser hofft, dass es ihm gelingen werde noch aufzufinden, in welche Substanz die Cellulose umgeändert wird, bisher hat er sie noch nicht darstellen

können. Ganz derselbe Prozess, den man so willkürlich hervorrufen kann, findet bei der Kartoffelkrankheit statt, die in den letzten Jahren so viel Schaden verursacht hat; auch bei dieser wird die Cellulose und nicht die Stärke zersetzt, und eine Flüssigkeit, die der Verfasser eine Zeit lang mit einer solchen kranken Kartoffel hatte stehen lassen, bewirkt sogleich die Zersetzung einer gesunden. Diese Fäulniss ist demnach nicht die Krankheit selbst, sondern nur eine Folge derselben. Die Ursache derselben ist unstreitig das Absterben oder der vorhergegangene Tod der ganzen Pflanze, und so wie man von anderen Pflanzen weiss, dass sie sterben, wenn ihre Wurzelspitzen plötzlich zu stark abgekühlt werden, so kann ein plötzlicher kalter Regen, der auf eine längere warme Witterung folgt, einen solchen Zustand der Kartoffelpflanze herbeiführen.

Eine andere Lösung der Cellulose ist für die Pflanzenphysiologie noch von besonderem Interesse; abgelagerte Cellulose, und wenn die Zellwände nur daraus bestehen, also die ganzen Zellwände lösen sich auf und verschwinden. Am deutlichsten und am schönsten kann man dieses beim Keimen und der Entwickelung der Pflanze, wenn diese auf Kosten abgelagerter Substanzen stattfindet, verfolgen. Man lässt den Samen von Getreide mit blossem Wasser in Berührung keimen, indem man die Körner zuerst zwischen nassem Papier keimen und dann in mit Wasser gefüllten Gläsern sich weiter entwickeln lässt; auf der Wasserfläche liegt eine mit kleinen Löchern versehene Glasplatte, durch diese Löcher steckt man die Wurzeln, auf der Platte ruht das Korn. Bei diesem Versuch kann man am besten auch die Veränderung der Stärkekörner selbst beobachten, nach 3 bis 4 Wochen bemerkt man, dass die Spitze des ersten Blattes anfängt gelb zu werden; dieses ist ein Zeichen, dass alle Stärke verzehrt ist; untersucht man das Korn, so ist der innere Raum ganz leer, nicht allein die Stärke, sondern auch die Cellulose ist daraus verschwunden; dann lebt die Pflanze nur noch eine Zeit lang, indem junge Blätter sich durch Resorption der Bestandtheile der älteren erhalten, bald stirbt aber die Pflanze ab, weil sie die zu ihrer Erhaltung nöthigen Bestandtheile, die sie aus dem Boden entnimmt, nicht auf diese Weise erhalten kann; auch kann bei der Kartoffelkrankheit die Pflanze absterben, wenn alle feinen Wurzelspitzen getödtet worden, sie also das, was sie zu ihrem Fortbestehen und ihrer Entwickelung bedarf, nicht mehr aus dem Boden entnehmen kann. Bei der Mutterkartoffel findet, während sich eine neue Pflanze daraus entwickelt, eine Resorption der Zellwände nicht statt; gewöhnlich ist auch noch ein bedeutender Theil der Zellen mit Stärke gefüllt, so dass die neue Pflanze um bis zu ihrer Selbständigkeit sich zu entwickeln, nur einen Theil der Stärke der Mutterkartoffel gebraucht. Die Resorption

der Cellulose findet auch im Marke statt, die Wände der jungen Markzellen des Hollunders bestehen z. B. im Frühjahr ganz aus Cellulose, die des vorigen Jahres enthalten keine mehr.

Der Kork, nach der Cellulose der wichtigste Bestandtheil der Zellwand, ist so schwer rein zu erhalten, dass der Verfasser über die Zusammensetzung desselben sich noch nicht zu äussern wagt; rein dargestellt, würde die Substanz einen anderen Namen erhalten müssen. Sie bildet zuweilen einen dünnen, formlosen, zusammenhängenden Ueberzug der ganzen Pflanze, zuweilen besteht daraus die äusserste Zellschicht des Stammes, sehr oft auch mehrere Zellschichten, wie bei der Kartoffel; bei dieser bildet sie eine Reihe von Zellen, die sich leicht sowohl durch ihren Bau als ihr chemisches Verhalten von den darunter liegenden, stärkehaltenden Zellen unterscheiden lassen; nach den Varietäten der Kartoffeln ist die Anzahl der übereinander liegenden Schichten verschieden. Von gekochten Kartoffeln lässt sich diese Schicht leicht abziehen und von den aus Cellulose bestehenden Zellen, die mit Stärke gefüllt sind, trennen.

Durch ihr Verhalten gegen konzentrirte Schwefelsäure und gegen Salpetersäure ist diese Substanz besonders ausgezeichnet und sehr leicht von der Cellulose zu unterscheiden. Konzentrirte Schwefelsäure, welche Cellulose sogleich auflöst, wirkt erst nach sehr langer Zeit auf diese Substanz ein; dickere Zellwände widerstehen länger als dünnere; zuletzt, besonders beim Erwärmen, werden braun gefärbte Produkte gebildet.

Durch Salpetersäure von 1,2 wird sie noch unter dem Kochpunkt des Wassers oxydirt; zuerst schwellen die Zellen auf, und das Produkt ist dann in Kali löslich, bald trennen sich die Zellen voneinander, und durch längere Einwirkung von Salpetersäure bilden sich eine Reihe von Säuren, deren Endglieder Korksäure und Bernsteinsäure sind, die ersten Produkte sind röthlich gefärbt, durch Verbindung mit Alkalien wird diese Farbe intensiver, beim Kochpunkt der Salpetersäure sind sie schmelzbar, in Alkohol sind sie löslich. Man erhält dieselben Produkte, aber in ungleicher Menge, wenn man Kork, die Schalen der Kartoffeln, ja selbst die Cuticula von Aloë Lingua, welche viele Tage lang der Einwirkung von Schwefelsäure widersteht, mit Salpetersäure von 1,2 kocht. Im Wasserbade wird die Korksubstanz so leicht von Salpetersäure oxydirt, dass, im Fall mit solchen Zellen Cellulosezellen vorkommen, diese unverändert zurückbleiben, wenn man den Rückstand, sobald keine salpetrichtsauren Dämpfe mehr sichtbar werden, filtrirt und mit Alkohol auszieht; sehr häufig beobachtet man dickwandige Cellulosezellen, welche denen des Steins der Steinfrüchte ganz ähnlich sind, die aber auch häufig in der Rinde vieler Bäume und in der Korkschicht der Eiche vorkommen.

Nach Abzug der Cellulose, der Asche und der in Alkohol löslichen Substanzen wurden in 100 Theilen der Korkschicht der Kartoffel gefunden:

62,3 Kohlenstoff,
7,15 Wasserstoff,
27,57 Sauerstoff,
3,03 Stickstoff.

Mit Salpetersäure gaben 100 Theile 6,2 Theile einer in Alkohol löslichen fettigen Säure.

Kork von der Korkeiche, sorgfältig durch Ausschneiden von der ihn quer durchziehenden braunen Substanz getrennt, gab in 100 Theilen

65,73 Kohlenstoff,
8,33 Wasserstoff,
24,54 Sauerstoff,
1,50 Stickstoff.

Eine andere Menge von demselben Stück und mit Salpetersäure auf die angeführte Weise behandelt, gab 39,67 pCt. einer fettigen Säure und 2,55 pCt. Cellulose. Durch Alkohol wurden aus 100 Theilen desselben Korks 1,15 Theile einer in Alkohol sehr schwer löslichen und 5,4 einer in Alkohol leicht löslichen fettigen Substanz ausgezogen. Zur Analyse wurde der Kork ohne weitere vorhergehende Behandlung und vollkommen entwässert angewendet. Mit dieser Zusammensetzung stimmt die der Cuticula von Agave americana, die Mulder untersucht hat, nahe überein, sowie die des Korks von Döpping.

Die Wucherung der Korkzellen ist eine häufige Erscheinung; bei Cornus alba und bei den meisten Bäumen beobachtet man sie an jüngeren Zweigen, entweder bemerkt man eine blosse Ausbauchung der Rinde. oder die Wucherung nimmt auch so zu, dass ein Zerspringen der obersten Zellschichten stattfindet, wodurch, da die Wucherung nur bei wenigen Pflanzen sich weiter fortsetzt, die Lentizellen gebildet werden. Bei der Korkrüster ist diese Wucherung besonders an den unteren Zweigen, welche von feuchter Luft umgeben sind, stärker, so dass an diesen eine starke Korkbildung stattfindet, die aber nicht wie bei der Korkeiche eine zusammenhängende Schicht bildet. Ganz dieselbe Wucherung kommt bei der Kartoffel vor; die Knolle ist das Ende eines unterirdischen Zweiges, welches sich verdickt hat; der Zweig selbst hat in der Regel nur eine Schicht von Korkzellen, die Knolle selbst fünf und sechs solcher Schichten, oft noch mehrere. Sowohl am Zweig als besonders an der Knolle bemerkt man schon, wenn beide noch ganz jung sind, kleine Anschwellungen; ein Querschnitt, durch diese geführt, zeigt, dass sie durch eine Vermehrung von Korkzellen enstanden sind, mit Jod gefärbt, werden sie nicht durch Schwefelsäure blau, auch werden

sie nicht davon verändert, während die benachbarten Zellen, die aus Cellulose bestehen, sogleich gelöst werden; bei einer weiteren Entwickelung der Knolle nimmt die Anzahl der Zellen an diesen Stellen rasch zu und in viel grösserem Verhältniss als die der übrigen Zellen, so dass die äusseren voneinander getrennt werden; bei den ausgewachsenen Knollen sind auf diese Weise tiefe Höhlungen, die Pocken, entstanden, welche zwar mit Korkzellen ausgekleidet sind, die aber nicht dicht zusammenhängen, so dass die Feuchtigkeit des Bodens zu den tieferliegenden Stärkezellen unverändert dringen kann. Von diesen Stellen geht ein Zersetzungsprozess aus, wodurch der Landwirth, wenn er sie den Winter hindurch aufbewahrt, oft die Hälfte vom Werthe seiner Kartoffelernte verliert.

Die Korkschicht lässt sehr schwer Wasser durch; sie schützt die Pflanze auf diese Weise nicht allein gegen Flüssigkeiten, die in sie von aussen eindringen könnten, sondern verhindert auch ihr Austrocknen. Kartoffeln mit unverletzter Oberfläche können Monate lang aufbewahrt werden, ohne dass sie im Mindesten welk werden, sie verlieren nur höchst unbedeutend an Gewicht. Der Verfasser hat in einem Trockenofen bei einer Temperatur von etwas über 30° Monate lang Kartoffeln liegen lassen. Unverletzte Kartoffeln verloren ungefähr 3 pCt. an Gewicht, pockige fast das Doppelte; Kartoffeln, in der Mitte durchschnitten, schrumpften in wenig Tagen zusammen, und in Scheiben geschnitten, trockneten sie in derselben Zeit fast ganz aus. Schon unter 100° C. giebt der Kork der Eiche im Trockenapparat alles Wasser ab, und wie wenig er Wasser und Flüssigkeit durchlässt, zeigt am besten seine Anwendung im gewöhnlichen Leben zum Verschliessen der mit Flüssigkeiten gefüllten Flaschen.

Es verhindert eine Schicht aus Korksubstanz sogar das Benetzen; mit Jod und Schwefelsäure kann man sich leicht überzeugen, dass die zartesten Pflanzenhaare mit einer dünnen Schicht von Korksubstanz (Cuticula) überzogen sind. Frische Baumwolle netzt sich schwer mit Wasser; nimmt man mit etwas Chlor oder einem anderen oxydirenden Mittel die Korkschicht weg, so tränkt sich die Baumwolle so leicht mit Wasser, wie andere Substanzen, die nur aus Cellulose bestehen. Vor der Behandlung mit Chlor ist die Baumwolle fast gar nicht mit Beizen zu imprägniren; ungebleichtes Zeug wird nur fleckenweise gefärbt, vielleicht nur zwischen den Fasern (Haaren), während, wie man sich bei Querschnitten unter dem Mikroskop leicht überzeugen kann, die Baumwollfaser bis in ihre Mitte gefärbt ist, wenn sie vorher gebleicht worden.

Der Verfasser hält es nicht für unwahrscheinlich, dass ein und dieselbe Zelle Cellulose und Korksubstanz mit den sie begleitenden

fetten Körpern absondere und wenn die Cellulose resorbirt worden, nur Korksubstanz zurückbleibe, dass ferner die Korksubstanz den äussersten Theil der Zellwand bilde und die Zellen miteinander verbinde (verkitte), sowie die Wandungen der Korkzellen auch schon so dicht und eng aneinander liegen und miteinander so innig vereinigt sind, dass man die Wandung, die jeder Zelle zugehört, nicht unterscheiden kann. Hierin mag auch der Grund zu suchen sein, weswegen man durch oxydirende Substanzen die Zellen des Holzes, des Steines der Steinfrüchte u. s. w. so leicht voneinander trennen kann, welches durch Kochen mit Salpetersäure, besonders wenn man dazu nach Schulzes Vorschrift etwas chlorsaures Kali zusetzt, so schön gelingt.

Der Verfasser hofft, dass er in diesem Sommer im Stande sein werde, manche Punkte, die er nur angedeutet, gründlicher zu verfolgen, besonders die Bildung und Zusammensetzung des Korks, und bei den Torf- und Braunkohlenbildungen den Zusammenhang zwischen diesen und den Zersetzungsprodukten der Cellulose und der Korksubstanz.

81.

Ueber das Vorkommen

von Granit- und Porphyrgeschieben bei Neapel.

Von E. Mitscherlich und G. Rose.

Berl. Akad. Ber. 1851, S. 599—602.

Der Granit dieser Geschiebe ist ein krystallinisch körniges Gemenge von gräulich weissem Quarz, schwarzem in dünnen Blättchen lauchgrünem Glimmer, fleischrothem Feldspath und schneeweissem Oligoklas; der letztere ist in den Blöcken von Monte Vergine sogar vorwaltend und so gut ausgebildet, dass die einspringenden Winkel desselben gut zu beobachten sind. Der Porphyr besteht aus einer rothen Grundmasse, worin gräulich weisse Quarzkrystalle und röthlich weisse Feldspathkrystalle liegen. Die Verfasser sahen diese Gesteine in der Sammlung des Herrn Professor Scacchi, der den Porphyr selbst gefunden hatte und ihnen mittheilte. Diese Geschiebe sind von den Geognosten bisher wenig berücksichtigt, und besonders ist ihre geologische Bedeutung noch nicht hinreichend beachtet. Die ersten Beobachtungen über dieselben rühren von dem Herrn Gasparini her, welcher durch seine ausgezeichneten und zahlreichen Untersuchungen über Pflanzenphysiologie bekannt ist. In der Nähe seines Geburtsortes kommt eine Lagerstätte dieser Geschiebe vor, auf welche er die Herren Tenore und Gussone

aufmerksam machte, und die diese in ihrer Reise erwähnt haben.*) Der Blöcke bei Avellino und Pietraroia erwähnt Scacchi.**) Bisher sind diese Geschiebe nur auf den höchsten Bergen der Apenninen gefunden worden. Fünf Fundorte derselben sind mit Bestimmtheit ermittelt.

Drei Fundorte liegen in der Umgegend des Vesuvs, und zwar auf den höchsten Bergen derselben, nämlich auf einem hohen Berge bei Pietraroia, auf dem Monte St. Vergine bei Avellino und auf dem Monte St. Angelo bei Castellámare. Auf dem letzteren sind sie sehr selten. Die Höhe des Monte St. Angelo beträgt 4431 Pariser Fuss.

Der vierte Fundort liegt südlich von der Strasse, welche von Laviano nach Muro führt, und wird von den Bewohnern Vallata dell' aqua di porta genannt. Er liegt fast ebenso hoch wie der höchste Berg dieser Gegend, der Gipfel von Laviano, nämlich 2700 Pariser Fuss. Die Geschiebe liegen auf Hippuritenkalk, und zwar in bedeutenden Entfernungen voneinander, und sind nicht sehr zahlreich. Ihre Oberfläche ist eckig, ihr Durchmesser beträgt 2 bis 5 Fuss.

Der fünfte Fundort ist eine Hochebene (Matina?) unweit Potenza, die von einem Bache durchschnitten wird. Die Geschiebe finden sich auf der Höhe und am Bache.

Nur bei Pietraroia kommt Porphyr vor, an den übrigen Fundorten bestehen die Geschiebe aus Granit.

Auf niedrigeren Punkten, auf Capri, am Epomeo auf Ischia, auf den Kalkbergen um Sorrent, sowie in Sicilien sind sie bisher noch nicht beobachtet worden. So haben G. Rose und Mitscherlich auf ihrer Reise von Palermo nach Catanea keine Spur derselben auffinden können, auch waren alle Nachfragen danach vergebens.

Diesen Fundorten am nächsten kommt Granit in Calabrien bei Cosenza vor, am meisten gleichen aber die vorgezeigten Geschiebe von Granit dem von Baveno. Porphyr findet sich am nächsten auf der Westküste von Corsica und dann nur jenseits des Po am Lago maggiore und besonders bei Botzen. Und in der That gleicht der Porphyr aus der Nähe von Pietraroia dem von Arona, am meisten jedoch dem von Botzen.

Das ausschliessliche Vorkommen dieser Geschiebe auf den hohen Bergen der Apenninen und die Beschaffenheit, besonders die eckige Gestalt derselben, in welcher Hinsicht sie ganz dem Granitgeschiebe der norddeutschen Ebene gleichen, wenn diese auf Anhöhen wie bei Chorin, Felsen ähnlich aufeinander liegen, macht es sehr wahrscheinlich, dass sie von Norden nach Süden, und zwar vermittelst Eismassen, getragen sind. Sie bilden einen wichtigen Anhaltspunkt für das Austreten von

*) Memorie sulle peregrinazioni etc. p. 75.

**) Lezioni di geologia etc. p. 131.

Italien aus dem Meere. Es ist nicht unmöglich, dass der Transport dieser Blöcke vor der Bildung der jüngsten tertiären Formation von Unteritalien und Sicilien stattfand, und dass mit diesem letzteren auch die ältesten vulkanischen Bildungen zusammenhängen, so dass die allgemeine Hebung dieser Länder mit den vulkanischen Erscheinungen im Zusammenhange stand; auf ähnliche Weise wie die allgemeine Hebung der hinteren Eifel und des Rhöngebirges wahrscheinlich durch den Druck bewirkt wurde, welchen die flüssige Masse, die die gemeinschaftliche Quelle der Basalte und Trachyte dieser Gegenden war, auf die feste Erdkruste ausübte. In den Gegenden, welche G. Rose und Mitscherlich besucht haben, hatten die Gebirge von Unteritalien und Sicilien ganz das Aussehen, als wären sie wie das mit Geschieben bedeckte Schweden erst kurz aus dem Meere herausgetreten. Auswaschungen und damit zusammenhängende Bildung von Thälern, wie sie im deutschen bunten Sandstein und Muschelkalk vorkommen, beobachteten sie nicht.

Die niedrige Temperatur, welche diesseits der Alpen zu einer Zeit, wo Schweden, Norwegen, Finnland, das nördliche Russland und das nordöstliche Deutschland zum grossen Theile noch mit Wasser bedeckt waren, und das weisse Meer mit diesem Meer, wovon die Ostsee zurückgeblieben ist, in Verbindung stand, und Strömungen aus den Nordpolargegenden Eismassen mit Geschieben verbreiteten, hat auf die Schweiz und ohne Zweifel auch auf Italien so erkaltend gewirkt, dass die Verbreitung von Eismassen mit Geschieben von den Alpen aus nach dem Süden und bis in die jetzige Gegend von Neapel keine gewagte Hypothese ist, besonders da noch jetzt unter demselben Breitegrade wie Botzen im Golf von Texas im südlichen Amerika Gletscher bis ins Meer herunter gehen.*)

82.

Ueber Wärmeentwickelung

bei Veränderung der Krystallform des Schwefels.

Berl. Akad. Ber. 1852, S. 636—639; ausserdem veröffentlicht in Pogg. Ann. 88, 1853, S. 328—333; Ann. Chim. 46, 1856, S. 124—126.

Wenn die Krystalle, die auf die bekannte Weise durch Schmelzen des Schwefels dargestellt werden, noch heiss von der kompakten Masse getrennt werden, oder wenn man bei Bereitung von kleineren Mengen dieser Krystalle nach Bildung von erst wenigen derselben den flüssigen

*) Darwins Reisen, Bd. I, Kap. 13.

Schwefel abgiesst, so verändern sie sich langsam, indem von einzelnen Punkten diese Veränderung ausgeht, und mehrere Tage vergehen, bis sie vollendet ist. Bei einer grösseren Masse, besonders wenn man sie zusammenhängend lässt, erfolgt diese Veränderung schneller; die einzelnen Krystalle behalten dabei ihre glänzende Oberfläche, so dass sie in der Regel noch messbar sind, und wenn man auch zuweilen im Innern derselben eine schwache krystallinisch körnige Textur bemerkt, so gelingt es doch äusserst selten, Flächen von neugebildeten Krystallen zu beobachten. Diese Umänderung beruht nach der allgemeinen Annahme darauf, dass bei derselben die einzelnen Theile ihre Lage verändern und nach derselben ein Krystall aus einer grossen Zahl der anderen Form, der rhombenoktaëdrischen besteht, eine Annahme, die besonders durch einen ähnlichen Vorgang gerechtfertigt wird, welcher auf eine sehr schöne Weise bei den Krystallen des prismatischen schwefelsauren Nickeloxyds beobachtet werden kann, in welchen sich, wenn sie in einem verschlossenen Gefässe dem Lichte ausgesetzt werden, grosse messbare Quadratoktaëder bilden, die dieselbe Zusammensetzung, wie die prismatischen Krystalle haben (Pogg. Ann. 1827, Bd. 11, S. 326). Durch verschiedene Flüssigkeiten, worin der Schwefel löslich ist, kann man diese Veränderungen sehr schnell bewirken, am besten durch Schwefelkohlenstoff; taucht man die frischen durch Schmelzen bereiteten Krystalle in eine gesättigte Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff, so findet die Umänderung sogleich statt und auf der Oberfläche und im Innern der einzelnen Krystalle haben sich erkennbare Rhombenoktaëder gebildet. Man braucht die Spitze eines Krystalls nur mit Schwefelkohlenstoff zu berühren, damit von dieser Stelle die Umänderung sich sogleich durch den ganzen Krystall verbreitet.

Durch diese rasche Umänderung ist es möglich, die Wärme zu bestimmen, welche dabei frei wird. In einem mit einem sehr schlechten Wärmeleiter umgebenen Glaskolben wurden zu einer gesättigten Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff frisch bereitete Krystalle geschüttet; vor dem Einschütten war der Kolben, die Lösung und die Krystalle gewogen und die Temperatur derselben bestimmt worden. Nach 6 Minuten war die höchste Temperatur erreicht; die Temperaturzunahme des Gemisches betrug 6,1°. Obgleich auf 375,1 g Schwefel nur 245,5 g der gesättigten Auflösung genommen wurden, so erfolgte die Umänderung doch in wenig Minuten. Bei diesem Versuch wurde so viel Wärme frei, als nöthig ist, um die angewandte Schwefelmenge um etwas mehr als 12° zu erwärmen.

Da es sich jedoch zeigte, dass der frisch bereitete Schwefel, wenn er nur gestossen oder stark geschüttelt wird, schnell in die andere Form übergeht, so wurde dieses Mittel vorgezogen, um die Wärme, welche

bei der Umänderung frei wird, zu bestimmen. Wenn man eine grosse Menge Schwefelkrystalle anwendet und die Kugel des Thermometers in der Mitte derselben befindlich ist, so kann man die Erkaltung durch die Wände des Gefässes und die Luft ganz beseitigen. Bei der Anwendung von einem Centner Schwefel wurde schon ein genaues Resultat erreicht; man schmilzt eine grössere Menge Schwefel am besten in einem eisernen Topf und giesst den flüssigen Schwefel in ein hölzernes Fass; wenn die Krystalle sich gebildet haben, welches nach drei Stunden erfolgt, wird der flüssige Theil des Schwefels abgegossen, das hölzerne Fass auseinander geschlagen und der noch heisse Schwefel in Stücke zerhauen, welche man so lange liegen lässt, bis sie die Temperatur der Luft angenommen haben. Lässt man die krystallisirte Masse im Topf erkalten, so verändert sie sich sehr schnell, weil durch die Zusammenziehung, welche durch die Erkaltung bewirkt wird, eine Spannung und ein Zerreissen und Zerbröckeln stattfindet, wodurch wie durch Zerstossen die Umänderung bewirkt wird. Die Krystalle, die sich nicht verändert haben, werden rasch zerstampft und in ein Gefäss, welches man mit schlechten Wärmeleitern umgeben hat, am zweckmässigsten in ein gut eingerichtetes Kalorimeter, eingetragen; den Versuch fängt man in einem Zimmer an, dessen Temperatur 2° höher als die des Schwefels ist, und trägt diesen, wenn seine Temperatur um 4° gestiegen, in ein anderes Zimmer, dessen Temperatur wieder 2° höher als die des Schwefels ist, und setzt den Versuch auf diese Weise fort; gegen das Ende desselben wählt man ein Zimmer, dessen Temperatur so nahe als möglich die des Schwefels ist. Bei mehreren Versuchen war in den ersten 10 Minuten keine Erhöhung der Temperatur bemerkbar, dann stieg sie allmählich, nach 20 Minuten für jede 3 Minuten um 1°, bei einem Versuch nach 1 Stunde 9 Minuten bis um 12,4°, bei einem anderen nach $2\frac{1}{2}$ Stunden um 11,8°. Die Wärme, welche demnach frei wird, wenn der Schwefel aus der einen in die andere Form übergeht, würde so viel betragen, als nöthig ist, um dieselbe Menge Schwefel um 12,1° zu erwärmen, also, da die Wärmekapazität des Schwefels 0,1880 ist, 2,27 Wärmeeinheiten. Auch der zähe Schwefel ändert sich in Berührung mit Schwefelkohlenstoff schnell in den gewöhnlichen Schwefel um, er bedarf dazu etwa $\frac{1}{2}$ Stunde.

In welcher Beziehung diese Umänderung des Schwefels und die Wärmeentwickelung mit den allotropischen und isomeren Zuständen der Körper steht, hofft der Verfasser in einer anderen Abhandlung nachweisen zu können.

83.

Ueber das Vorkommen
von Urgebirgsgeschieben in den Coirons.

Von E. Mitscherlich und G. Rose.

Berl. Akad. Ber. 1852, S. 639—645.

Die Coirons bestehen aus Kalk- und Mergelschichten, auf welchen eine fast kreisförmige Hochebene von Basalt liegt; sie fallen nach allen Richtungen steil ab, der Rhone zu etwas sanfter, und sind durch den Col de Lescrinet mit dem hohen Rücken von Mezilhac verbunden. Der höchste Berg der Coirons, Blandice, liegt 1023 m über dem Meere, Privas am nördlichen Fuss 306 m, die Kettenbrücke bei St. Didier am westlichen Fuss noch bedeutend niedriger, die Rhone, deren Höhe bei Valence 147 m beträgt, am östlichen Fuss am niedrigsten, und der Col de Lescrinet 803,5 m über dem Meere, und dieselbe Höhe mögen ungefähr auch die anderen Stellen haben, wo südwestlich die Basaltströme bei St. Laurent, Mirabel und St. Jean auf den Mergel- und Kalkschichten liegen. Diese Schichten gehören der Jura- und älteren Kreideformation an und sind an den meisten Orten sehr mürbe; wo starke Wasserstürze wirksam sind, sollen, wie man bei St. Laurent zeigt, noch in neuerer Zeit tiefe Thaleinschnitte dadurch hervorgebracht worden sein. Eine grosse Anzahl von Bächen haben in der langen Zeit ihrer Wirksamkeit die Kalk- und Mergelschichten tief eingeschnitten und die Basaltdecke unterwaschen, so dass diese nachgestürzt ist, und die Thalbildung sich weit in die Basaltdecke der Coirons hinein erstreckt. Stundenlang kann man diese tiefen Einschnitte verfolgen, zu beiden Seiten des Thales liegen oben die Basaltmassen einander gerade gegenüber, und der untere Theil des Thales wird von den Kalk- und Mergelschichten gebildet bis man ansteigend zuletzt an die Stelle kommt, wo die Basaltmassen zusammenhängen. Von den Coirons gehen über 20 Thäler dieser Art aus. Nirgends auf den Coirons findet man, dass wie in dem nahen westlichen Bas-Vivarais die Lavaströme sich in Thälern ergossen haben und heruntergeflossen sind. Die Bildung der jetzigen Thäler in den Coirons ist daher neuer als die der Basalte, und vor der Basaltbildung war dort ein flaches Land mit unbedeutenden Erhabenheiten; so bemerkt man, wenn man in den Thälern die Basaltströme, z. B. in dem von Darbres verfolgt, dass hin und wieder niedrige Stellen erst mit Lava ausgefüllt wurden, ehe sie gleichmässig weiter floss; solche Stellen sind jedoch kaum 10 Fuss tief gewesen. Die Hoch-

ebene der Coirons besteht aus einer nicht unterbrochenen Basaltdecke; in den Thälern sieht man deutlich, dass sie durch verschiedene Lavaströme gebildet wurde, sehr häufig liegen verschiedene Basaltmassen übereinander, die nicht allein durch poröse Gesteine, sondern auch oft durch ganz zersetzte rothe, thonartige Massen getrennt sind, woraus man folgern könnte, dass, ehe der obere Strom sich über den unteren ergoss, eine längere Zeit vergehen musste, in welcher die Zersetzung erfolgen konnte. An einigen Stellen, wie bei Montbrul, bemerkt man ausgeworfene und zusammengebackene Massen, die wie das Gestein, woraus man die Mühlsteine in der Eifel macht, aussehen und sich ebenso gebildet haben; zuweilen kommt auch vulkanischer Sand aus kleineren und grösseren porösen Stücken bestehend vor, wie beim Col de Lescrinet eine Viertelmeile südlich am Rande des Gebirges. In diesem Sande finden sich Bomben von Olivin; da von dort aus der vulkanische Sand sehr weit hergeholt wird, so muss er wenigstens nicht sehr häufig auf den Coirons vorkommen. Unter diesem Sande liegt geschichteter Tuff, welcher dem aus dem Bassin von le Puy oder von Steffler in der Eifel ganz ähnlich ist, und dessen Bindemittel wie bei diesen aus Palagonit besteht. Der Basalt der Coirons ist also nicht allein aus vielen Oeffnungen herausgeflossen, sondern es haben auch beträchtliche Auswürfe stattgefunden. In der Nähe dieser Hochebene kommen die Ausbrüche, die auf derselben sich so häufig wiederholt haben, dass sie ganz mit Basalt bedeckt ist, oft vereinzelt vor. Gleich oberhalb Privas nach Westen liegt eine schöne Basaltkuppe mit Basaltkonglomerat, der Montholon, und etwa eine halbe Meile östlich von Lescrinet und unmittelbar an der nördlichen Seite der Strasse ist eine Basaltmasse, die mit einem Gange in Verbindung steht, und ein anderer schmaler Gang geht dort über die Strasse und dann durch ein Thal wohl eine halbe Viertelmeile weit; auch nahe vor Aubenas führt die Strasse über mehrere schmale Gänge, und südlich von den Coirons bei Villeneuve kann man einen Basaltgang über eine halbe Meile weit verfolgen; an allen diesen Stellen durchbricht der Basalt die Kalk- und Mergelschichten.

Es liegt besonders der südliche Abhang der Basaltdecke der Coirons auf wenig festen Gebirgsmassen, so dass bei der Fortführung derselben durch Wasser grosse Basaltmassen sich losgelöst haben, wovon ein Theil als abgerissene Felsen nahe dem anstehenden Gebirge liegen geblieben sind. Durch die tief eingeschnittenen Thäler bildet dieser Rand viele Vorsprünge, welche im Halbkreise endigen, und von denen man manchmal eine grosse Anzahl wie von St. Jean aus übersieht.

Ein solcher Vorsprung besteht unten aus perpendikulären Säulen und darüber aus Säulen, die gewöhnlich dünner und verschiedentlich und unregelmässig gerichtet sind; sie haben ganz dasselbe Ansehen wie

die von den Bächen entblössten Lavaströme in Bas-Vivarais, z. B. die von Jaujac, von Aisac und andere. Die Bildung der unteren Säulenreihe, die perpendikulär gegen die Erkaltungsebene stehen, rührt unstreitig von dieser her; liegt der Basalt auf einem festen Gestein oder auf einer Unterlage, die trocken war, so ist er an der Berührungsfläche dicht und haftet gewöhnlich, besonders wenn die Unterlage ein Felsen ist, an dieser; porös ist er dagegen an der Berührungsfläche und aus einzelnen Stücken bestehend, wenn er sich auf eine feuchte Unterlage ergoss, z. B. auf einen lockern mit Vegetation bedeckten Boden.

Am Ende dieser Vorsprünge sind bei den drei westlichen Sand- und Geschiebelager aufgefunden und untersucht worden, bei den übrigen kommen sie wahrscheinlich auch vor. Diese vorspringenden Basaltmassen sind durch tiefe Thäler voneinander getrennt; an den beiden ersten Orten wird der Sand zum Mauern angewendet und es sind daher dort ziemlich weite Gruben entstanden.

St. Laurent liegt auf dem Rande eines basaltischen Halbkreises; an der südlichen Seite desselben ist eine Grube, deren Decke aus Basaltprismen besteht und die 20 qm weit sein mag. Unter dem Basalt liegt zunächst 2 Fuss Sand, dann 2 Fuss Sand mit gröberen Geschieben, dann 3 Fuss Sand und dann eine dünne Schicht Sand mit Geschieben; als Geschiebe findet sich, wenn auch nur selten in diesen Lagern, gewöhnlicher dichter Basalt mit Olivin. Unter dem Sande liegen die Kalk- und Mergelschichten; an einigen Stellen liegt an dem Vorsprung von St. Laurent der Basalt unmittelbar auf diesen Schichten, die Sand- und Geschiebeschicht fehlt; in der Regel ist jedoch der Fuss der Säulen verschüttet.

Bei Mirabel ist die Sandgrube an der südwestlichen Seite des Vorsprungs oberhalb des Ortes und gleicht ganz der von St. Laurent. Folgt man von Mirabel einem Fussweg, der am Fuss der Basaltsäulen östlich um den Halbkreis herumführt, so findet man hin und wieder Granitgeschiebe; da die Berührung zwischen dem Basalt und der Unterlage aber verschüttet ist, so kann man sich von dem Vorkommen eines Sandlagers selbst nicht überzeugen. Nach einer Viertelstunde kommt man an eine Einbuchtung, welche durch einen Bach gebildet worden ist, der von den herüberhängenden Basaltfelsen herunterstürzt. Theils durch das Wasser, vielleicht auch durch die Kunst ist hier eine grosse Höhle entstanden, die in früheren Zeiten bewohnt wurde und jetzt noch benutzt wird; vor derselben und östlich von derselben ist die Geschiebebank ganz frei gelegt, der obere Theil derselben besteht aus Granitgeschieben und Granitsand, der untere Theil enthält auch Kalkgeschiebe, welche dem unterliegenden Gebirge angehören; unweit dieser Höhle nach Osten liegt der Basalt unmittelbar auf den Kalk- und Mergelschichten.

Das Geschiebelager oberhalb St. Jean liegt ganz frei an der ersten Windung, wenn man nach Montbrul zu steigen anfängt, und an der südwestlichen Seite des basaltischen Vorsprungs, welcher Jastrié oder Maillas genannt wird. Einige der Granitgeschiebe haben bis zu 1½ Fuss Durchmesser, die meisten sind klein von ½ bis 1 Zoll Durchmesser; mit ihnen kommt viel Granitsand vor; Basalt- und Gneusgeschiebe finden sich jedoch nur selten und sind ganz zersetzt, Quarzgeschiebe sind häufig. Das Lager hat eine Mächtigkeit von 12 Fuss, verfolgt man von dieser Stelle den Fuss der Säulen, so ist er bis an das südliche Ende des Halbkreises ganz verschüttet, dort kann man jedoch das Geschiebelager unter den Säulen wieder gut beobachten.

Faujas de St. Fond führt schon in „Volcans du Vivarais 1778“ die Geschiebe bei Maillas an, und Soulavie erwähnt in „Histoire naturelle de la France méridionale 1780“ die Geschiebe und besonders die der Coirons an vielen Stellen, aber ohne bestimmte Angaben oder Beschreibungen.

Die Geschiebe der drei angeführten Lagerstätten bestehen fast ganz aus Granit und Gneus; der Granit ist feinkörnig; ohne grosse Feldspathkrystalle; der Quarz und der Sand rührt von diesen zerstörten Gebirgsarten her; chloritische Gesteine kommen nicht darin vor; die Basaltstücke, die selten sind, beweisen, dass vor der Bedeckung der Geschiebelager durch die Lavaströme schon Basalte vorhanden waren. Die Geschiebe sind von dem Gestein der Gegend, wo sie vorkommen, ganz verschieden, von Osten jenseits der Rhone, von den Alpen können diese Urgebirgsgeschiebe nicht gekommen sein, das naheliegende westliche und nördliche Urgebirge ist durch tiefe Thäler davon getrennt und hängt nur durch den schmalen Rücken von Lescrinet damit zusammen; das Vorkommen des Sandes und der Geschiebe ist ganz so wie in einem Flussbett, vollkommen so wie unten in der Ardèche, und die natürlichste Annahme ist, dass da, wo jetzt die Geschiebe sich finden, ein Strom in der Richtung der Geschiebelager, also von Nordwest nach Südost, floss, welcher vorher die nach West oder Nord liegenden Urgebirge durchströmte und kurz vor oder bei der Ueberströmung seines Bettes durch den Basalt, dieses verliess. Wahrscheinlicher wird dieses noch dadurch, dass nach einer Angabe von Malbos (Bull. d. l. soc. géolog. de France Vol. II, p. 328) Holz, Thierknochen, Stosszähne von Elephanten und Mastodontenzähne in den Sandschichten bei Mirabel vorkommen; auch wurde noch neulich in le Mas d'Arnou unweit Darbres ein solcher Zahn gefunden. Bestimmter wird die Richtigkeit dieser Annahme sich bestätigen, wenn die Geschiebelager weiter verfolgt und ihre Beschaffenheit genauer untersucht werden, wobei der Naturforscher durch das Bedürfniss der Bewohner, sich für ihre Bauten Sand zum Mörtel zu verschaffen, unterstützt wird, ohne welches die

Schichten von St. Laurent und Mirabel gewiss lange unbekannt geblieben wären, wenn man auch einzelne Geschiebe in den Bächen und in der Nähe derselben beobachtet.*)

Wenn die von Fournet entdeckten und beschriebenen Lager des Berges Charray, welche aus Polirschiefer, in dem vulkanische Bruchstücke, Grant und Sand liegen, aus bituminöser Braunkohle mit fossilem Holz und aus Sandstein bestehen, die ungefähr 50 Fuss mächtig sind und die auf Jurakalk liegen und von Basaltströmen bedeckt sind, so wie die ähnlichen wenig davon entfernten Polirschieferlager von Roche Sauve zu derselben Zeit, wie die Geschiebelager von den Basaltströmen der Coirons bedeckt wurden, welches sehr wahrscheinlich ist, so beweisen sie, da in den ersteren nach Seringe Blätter von Buchen, Ahorn, Linden, Pappeln und Kiefern, in diesen von Birken, Ulmen, Haselnuss- und Vogelbeerbäumen vorkommen, dass das Klima dieser Gegend zur Zeit der Lavaströme der Coirons nicht verschieden von dem jetzigen in Privas und Aubenas war und dass die damalige Vegetation mit der der Jetztzeit übereinstimmt. Granitgeschiebe hätte Fournet gewiss erwähnt, wenn sie in diesen Lagern, die zu den Coirons gehören, vorgekommen wären, (Ann. de la Soc. d'Agriculture de Lyon V. V, p. 204). Diese Lager haben sich unstreitig in stehenden Gewässern gebildet, wofür die von Ehrenberg in dem Polirschiefer entdeckten mikroskopischen Thierüberreste noch besonders sprechen. Wären die Geschiebe mit einer allgemeinen Fluth gekommen, so müsste man sie vorzugsweise in diesen Lagern finden.

Sind die Geschiebe von Westen oder Norden gekommen, so müssen die Gegenden, wo die Lager derselben vorkommen, die Coirons also, tiefer gelegen haben als das zunächst liegende Urgebirge und gehoben worden sein. Diese Hebung kann durch den Druck der Basaltmasse bewirkt worden sein, welche nachher die Oberfläche des gehobenen Landes durchbrach und die Basaltströme bildete, die die Geschiebelager bedecken. Aehnlich der Bildung der Coirons ist die des Mont Dore und des Cantals, welche auch nach der jüngsten tertiären Bildung erfolgte, und es ist kein entscheidender Grund vorhanden, dass alle diese Bildungen und die Hebung, die ihnen voranging, nicht in derselben Periode erfolgt sei und nicht durch dieselbe Ursache, durch

*) Aus einem solchen Vorkommen allein einen Schluss zu ziehen, ist sehr gefährlich; so kommen mehr als eine Meile weit von der Ardèche auf den hohen Kalkbergen sehr grosse Granitgeschiebe vor, von denen bei genauer Nachforschung sich ergab, dass sie heraufgebracht waren, um darauf die weicheren Kalksteine zu zerschlagen; auf dem Puy de Mur bei Clermont fanden sich einzelne Granitgeschiebe und unter der Rasendecke viel Granitgrant; an einem Stückchen sass etwas Kalk, und es ergab sich, dass auf der Spitze des Berges ein altes Gebäude gestanden hatte.

den Druck nämlich einer unter der festen Erdkruste zusammenhängenden flüssigen Masse; derselbe Druck kann in Unteritalien und Sizilien die Hebung des Landes und das erste Erscheinen der dort noch thätigen Vulkane in derselben Periode bewirkt haben; dort, sowie da, wo jetzt der Mont Dore und Cantal liegen, fand zwischen den jüngsten tertiären Bildungen und dieser Hebung eine grosse Trachyt- und Trachytconglomeratbildung statt, welche mit gehoben wurde, und die auf den Coirons fehlt.

84.

Methode

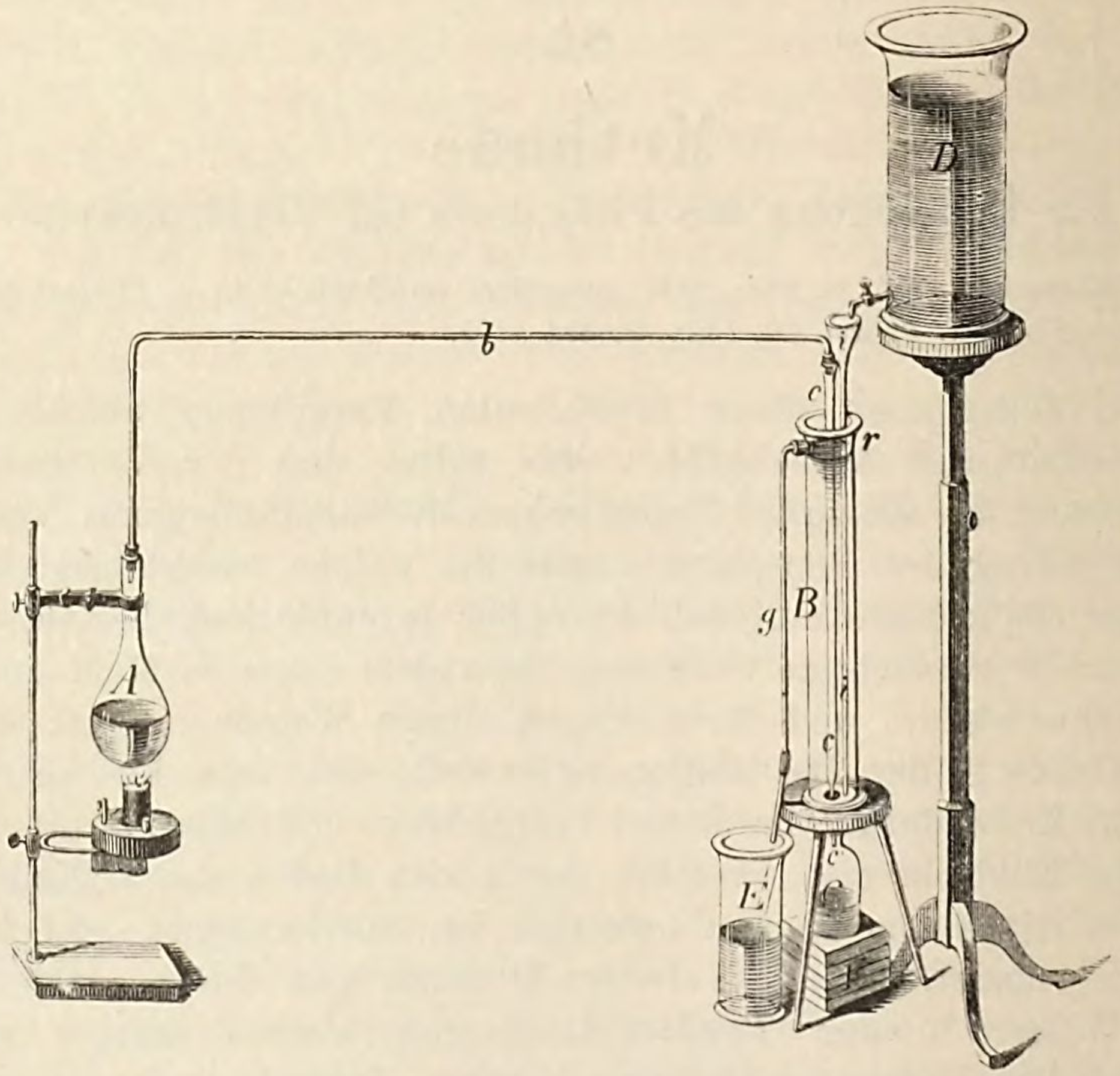
zur Entdeckung des Phosphors bei Vergiftungen.

J. prakt. Chem. 66, 1855, S. 238—244; ausserdem veröffentlicht in J. Pharm. 29, 1856, S. 353—355 u. J. Pharm. 30, 1856, S. 454—455.

Bei Gelegenheit einer zweifelhaften Vergiftung, welche durch Phosphor-Latwerge herbeigeführt sein sollte, hat der Verfasser auf Veranlassung des Königlich Preussischen Medizinalkollegiums Versuche zur Entdeckung des Phosphors angestellt, welche nachstehend folgen.

Das empfindlichste Mittel, Phosphor zu entdecken, besteht darin, dass man die verdächtige Substanz, besonders wenn es Mehl ist, mit etwas Schwefelsäure und der nöthigen Menge Wasser versetzt und in einem Kolben A der Destillation unterwirft; mit dem Kolben bringt man ein Entbindungsrohr b in Verbindung und dieses mit einem gläsernen Kühlrohr ccc, welches durch den Boden des Cylinders B, worin es mit einem Kork a befestigt ist, hindurchgeht und in ein Gefäss C mündet. Aus dem Gefäss D lässt man durch einen Hahn kaltes Wasser in den Trichter ii fliessen, dessen unteres offenes Ende auf dem Boden des Gefässes B ruht; dadurch findet in diesem ein aufsteigender Strom von kaltem Wasser statt, wodurch die in das Rohr c einströmenden Wasserdämpfe abgekühlt werden, das erwärmte Wasser fliesst durch das Rohr g in das Gefäss E ab. — Da, wo die Wasserdämpfe oben bei r in den abgekühlten Theil des Kühlrohrs einströmen, bemerkt man im Dunkeln fortdauernd das deutlichste Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden Ring. Man kann, wenn man fünf Unzen einer Masse zur Destillation verwendet, die nur $\frac{1}{40}$ Gran Phosphor, also nur $\frac{1}{1000}$ pCt. oder $\frac{1}{100000}$ Phosphor enthält, über drei Unzen abdestilliren, welches über eine halbe Stunde dauert, ohne dass das Leuchten aufhört; es konnte ununterbrochen deutlich wahrgenommen werden. Die Destillation wurde bei einem für diesen Zweck angestellten

Versuch nach einer halben Stunde unterbrochen und der Kolben offen vierzehn Tage hingestellt, dann die Destillation wiederholt und das Leuchten ebenso vollständig wie vorher beobachtet. Enthält die Flüssigkeit Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors überhaupt verhindern, wie Aether, Alkohol oder Terpentinöl, so findet, so lange diese noch übergehen, kein Leuchten statt; da der Aether und Alkohol jedoch sehr bald abdestillirt sind, so tritt auch das Leuchten sehr bald ein. Ein Zusatz von Terpentinöl verhindert das Leuchten. Bei forensischen Untersuchungen kommt eine solche Beimengung jedoch nicht



vor; da die Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt wird, ist Ammoniak nicht weiter störend.

Am Boden der Flasche, in welche das Destillat abfliesst, findet man Phosphorkügelchen. Fünf Unzen einer Masse, welche $\frac{1}{3}$ Gran Phosphor enthielt, gab so viel Phosphorkügelchen, dass der zehnte Theil hinreichend war, um sie als Phosphor zu erkennen; einen Theil desselben kann man mit Alkohol abwaschen und aufs Filtrum bringen; wenn dies an einem warmen Ort getrocknet wird, so schmilzt der Phosphor und entzündet sich unter den ihm eigenthümlichen Erscheinungen. (Bei forensischen Untersuchungen kann sowohl die Flüssigkeit, welche das Leuchten bei der Destillation zeigt, als auch das

Destillat mit einem Theil der Phosphorkügelchen zur weiteren Prüfung eingesandt werden.) — Bei der Destillation grösserer Massen, welche grosse Mengen Phosphor enthalten, bildet sich durch Oxydation des übergehenden Phosphors so viel phosphorige Säure, dass sie durch salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid nachgewiesen und durch Salpetersäure in Phosphorsäure umgewandelt werden kann. So scheint die phosphorige Säure und Phosphorsäure, die besonders Schacht bei der Untersuchung phosphorhaltiger Substanzen nachgewiesen hat, entstanden zu sein. Aus diesen Reaktionen kann man aber keinen Beweis für Phosphorvergiftungen entnehmen, wenn nicht Phosphor selbst nachgewiesen ist, und dann sind sie von keiner weiteren Wichtigkeit.

Für diesen Fall sowie für die Vergiftungen mit Phosphor im Allgemeinen war es von Wichtigkeit, mit Bestimmtheit zu ermitteln, ob die phosphorige Säure und die Phosphorsäure, wenn ihre wässerigen Lösungen destillirt werden, mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigen lassen; eine solche Destillation darf nicht in einer Retorte vorgenommen werden, weil beim Kochen kleine Tropfen leicht mechanisch herübergerissen werden können, die beim Platzen von Blasen, besonders bei Flüssigkeiten, die organische Substanzen enthalten, sich bilden. Man muss dazu den vorher erwähnten Apparat anwenden, und an Sicherheit gewinnt man noch, wenn man die Dämpfe durch eine Zwischenflasche leitet.

Zwei Drachmen einer durch Oxydation des Phosphors an der Luft erhaltenen Säure von 1,310 spezifischen Gewichts, welche Phosphorsäure und 10,8 pCt. phosphorige Säure enthielt, wurden zu wiederholten Malen mit fünf Unzen Wasser versetzt und der Destillation unterworfen; am Ende jeder Destillation war die Flüssigkeit so konzentrirt, dass sie ungefähr das frühere spezifische Gewicht hatte. Das Destillat röthete nicht bemerkbar das Lakmuspapier, weniger als eine Flüssigkeit, die $\frac{1}{1000000}$ Phosphorsäure enthielt. Drei Unzen aus der Zwischenflasche und vier Unzen, die durch das Kühlrohr abgekühlt worden waren, wurden gesondert mit etwas Natron versetzt und eingedampft; der Rückstand mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure erhitzt und die Flüssigkeit, die etwa zehn Gran betrug, mit einer Magnesiaauflösung und Ammoniak versetzt; es zeigte sich keine Spur einer Trübung; es war also keine Phosphorsäure oder phosphorige Säure übergegangen.

Drei Unzen des Destillats färbten sich mit salpetersaurer Silberoxydlösung schwach braun und setzten späterhin an einem warmen Orte einige unwägbare braune Flocken ab; dieselbe Menge, mit einer Quecksilberchloridlösung versetzt, trübte sich sehr unbedeutend, indem

eine geringe Menge Quecksilberchlorür sich bildete. Verdünnte Phosphorsäure mit etwas Staub aus einem unbewohnten, der Strasse zugekehrten Raum der Destillation unterworfen, zeigte dieselben Erscheinungen. Die mikroskopische Untersuchung eines solchen Staubes zeigt, dass er zum Theil aus zerkleinerten organischen Substanzen, von Pferdemist u. s. w. herrührt, auch wohl Infusionsthiere, Sporen von Pilzen u. s. w. enthält. Die Reduktion des Silberoxyds und die Bildung von Quecksilberchlorür rührt also von Destillationsprodukten des Staubes her, welche mit den Wasserdämpfen übergehen. Substanzen, die diese Zersetzungen bewirken, können sehr leicht bei der Destillation thierischer Substanzen und Nahrungsmittel, besonders wenn in diesen schon ein Zersetzungsprozess durch Gährung und Fäulniss begonnen hat, mit den Wasserdämpfen übergehen. Wasser wurde mit einem kleinen Stück eines verfaulten Menschenmagens destillirt, das Destillat zeigte dieselbe Erscheinung. Bei forensischen Untersuchungen ist auf diese Reduktionen also gar kein Werth zu legen.

Da phosphorige Säure und Phosphorsäure nicht flüchtig sind, so kann in dem vorliegenden Fall bei der von den Apothekern S. und K. angestellten Untersuchung nur durch Herüberspritzen der der Destillation unterworfenen Flüssigkeit, welche phosphorsaure Salze enthielt, Phosphorsäure in das Destillat hineingekommen sein. Die sehr starken Reaktionen auf phosphorige Säure, die das salpetersaure Silberoxyd und Quecksilberchlorid ihnen zeigten, rührten unstreitig von übergegangenen Substanzen organischen Ursprungs her. Das als pyrophosphorsaures Silberoxyd beigelegte Produkt gab übrigens in kochender Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak und Magnesiasalz versetzt, keine Trübung; der Niederschlag rührt also nicht von Phosphorsäure oder einer Modifikation derselben her. Das Destillat von einem Stückchen des eingesandten Magens, welches mit Wasser versetzt und der Destillation unterworfen wurde, zeigte auf salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid keine stärkere Reaktion als eine Flüssigkeit, die durch Destillation eines ebenso grossen Stücks von einem unverdächtigen verfaulten Magen erhalten worden war.

In dem Magen sucht das Königliche Medizinalkollegium Phosphorsäure, von dem etwa genossenen Phosphor herrührend, nachzuweisen. Ein Stück des Magens, 1 Unze an Gewicht, wurde zu dieser Untersuchung mit Wasser ausgekocht; die Flüssigkeit, welche schwach alkalisch reagirte, wurde filtrirt, mit Ammoniak versetzt und wieder filtrirt und die Hälfte davon mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia gefällt, wodurch ein weisser krystallinischer Niederschlag von 2 Gran erhalten wurde, der aus phosphorsaurer Ammoniakmagnesia bestand. Dieser auffallende Gehalt an löslichen phosphorsauren Salzen

bewog die wissenschaftliche Deputation, selbst einige Versuche anzustellen. Ein frischer Menschenmagen gab mit Wasser ausgekocht daran kein lösliches phosphorsaures Salz ab; ein Stückchen des ihr übersandten Magens, der ganz in Fäulniss übergegangen war, gab dagegen ungefähr 1 pCt. pyrophosphorsaure Magnesia. — Das Königliche Medizinalkollegium nimmt an, dass das Gewicht des Magens und Zwölffingerdarms in dem Zustand, in welchem das Stückchen, welchen es untersuchte, sich befand, 6 Unzen gleichzusetzen sei, danach würde der ganze Magen und Zwölffingerdarm 24 Gran phosphorsaurer Ammoniakmagnesia gegeben haben, worin 7 Gran Phosphorsäure und 3 Gran Phosphor nach unserer Berechnung enthalten sind. (Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia enthält 29 pCt. Phosphorsäure.) Von dem Magen und dem Zwölffingerdarm sollte in der Kruke, wie die wissenschaftliche Deputation sie erhielt, noch ein Drittel vorhanden sein; dieses war aber so weit zersetzt, dass dessen Gewicht nur noch 320 Gran betrug, in diesem musste der ganze Gehalt des Drittels vom Magen und Zwölffingerdarm an Phosphorsäure enthalten sein, also würde der ganze Magen und Zwölffingerdarm nach unserer Untersuchung 9,6 Gran phosphorsaure Magnesia, worin 6,14 Gran Phosphorsäure und 2,7 Gran Phosphor enthalten sind, gegeben haben, ein Resultat, welches so nahe, als zu erwarten ist, mit dem der Untersuchung des Königlichen Medizinalkollegiums übereinstimmt.

Das Medizinalkollegium folgert aus der von demselben angestellten Untersuchung, dass die an das Ammoniak gebundene Phosphorsäure sich aus Phosphor gebildet habe, deren Entstehen in normalen Zuständen (Nahrungsmittel und dergleichen) nicht zu suchen ist; und solchergestalt eine stattgehabte Vergiftung mit Phosphor als höchst wahrscheinlich hinstellt. — Was aber die Angabe anbetrifft, dass aus den Nahrungsmitteln die Phosphorsäure nicht herrühren könne, so muss die wissenschaftliche Deputation hierzu bemerken, dass das gewöhnlichste Nahrungsmittel, Brot, viel phosphorsaure Salze enthält. Die Samen der Cerealien enthalten ungefähr 1 pCt. Phosphorsäure, wovon nur die Hälfte, wenn die phosphorsauren Salze gelöst werden, mit Kalkerde und Magnesia verbunden, durch Ammoniak gefällt wird, die andere Hälfte zum grössten Theil an Kali gebunden, in der Lösung gelöst bleibt und durch schwefelsaure Magnesia gefällt werden kann. In vier Unzen Brot würde daher viel mehr an Phosphorsäure, die an Kali gebunden ist, enthalten sein, als das Medizinalkollegium in dem zersetzten Magen als vorhanden annimmt. Aber auch im Faserstoff und im Eiweiss sind $\frac{1}{3}$ pCt. Phosphor enthalten, welches $\frac{3}{4}$ pCt. Phosphorsäure entspricht, so dass also in 2 Unzen getrocknetem Faserstoff, aus welchem vorzugsweise der Magen besteht, so viel Phosphor enthalten ist, als

nach den von dem Medizinalkollegium und von uns angestellten Versuchen in den untersuchten Gegenständen anzunehmen ist.

Die Phosphorsäure, welche das Medizinalkollegium in dem Magen gefunden hat, rührt unstreitig von dem ganz in Fäulniss übergegangenen Magen selbst her und nicht von Phosphor, der sich oxydirt hat. Es müsste sonst fast die ganze Quantität Phosphor, da der R. nicht mehr als höchstens $3\frac{3}{4}$ Gran Phosphor mit der Latwerge genossen haben könnte, im Magen sich oxydirt haben und darin zurückgeblieben sein, was anzunehmen ganz unmöglich ist, da der R. noch länger als $2\frac{1}{2}$ Tag, nachdem er den verdächtigen Kaffee genossen, gelebt und in dieser Zeit sehr viel getrunken und gebrochen hat, und von den Obducenten der Inhalt des Magens herausgenommen und die Wände desselben gereinigt worden sind, um die Schleimhaut auf ihre Beschaffenheit zu untersuchen.

85.

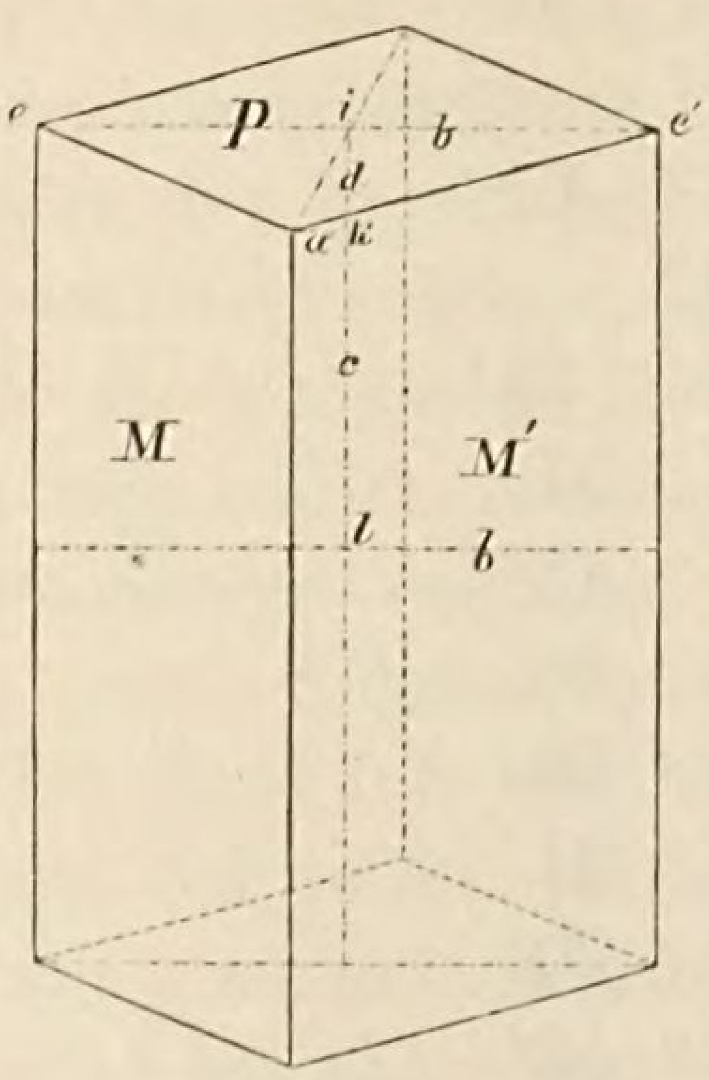
Ueber die Krystallform
und die isomeren Zustände des Selens.

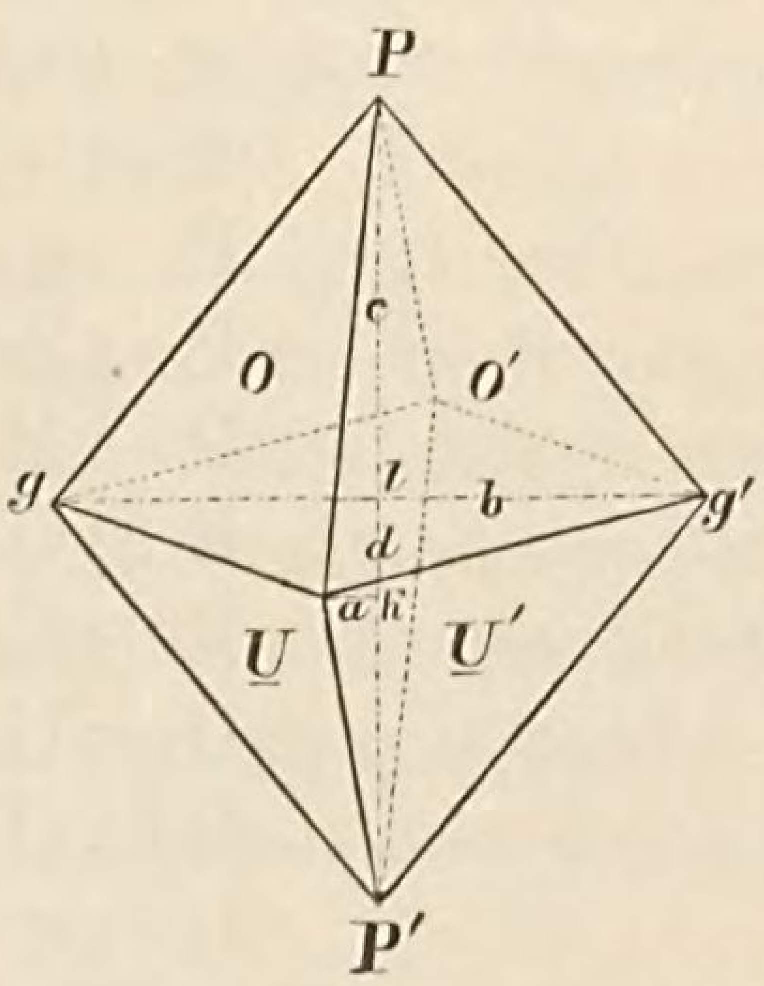
Berl. Akad. Ber. 1855, S. 409; ausserdem veröffentlicht in Ann. Chim. 46, 1856, S. 301; J. prakt. Chem. 66, 1855, S. 257; J. Pharm. 29, 1856, S. 314; Pogg. Ann. 98, 1856, S. 547.

Die Bestimmung der Krystallform des Selens war schon von besonderem Interesse, weil die Krystallformen der einfachen Körper für weitere Untersuchungen von Wichtigkeit sind, dann aber vorzüglich, weil das Selen durch seine grosse Aehnlichkeit in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem Schwefel zu allgemeinen Resultaten führen kann. Ich habe vergebens versucht, die Form des Selens zu bestimmen, das sich aus einer Lösung des Selenkaliums oder Selennatriums, welche man durch Kochen einer Kali- oder Natronlösung mit Selen erhält, krystallinisch ausscheidet, wenn man sie der Luft aussetzt, und des Selens, welches man durch langsames Erkalten bei einer erhöhten Temperatur krystallinisch erhält. Man kann an den Krystallen zwar Flächen erkennen, sie sind aber zu klein und zu wenig ausgebildet, um eine Bestimmung zuzulassen. Kleine Krystalle, welche Trommsdorff aus einer Lösung des Selens in Schwefelkohlenstoff erhalten hatte, und die er mir mittheilte, veranlassten mich, dieses Auflösungsmittel zu versuchen. Bei 46,6°, dem Kochpunkte des Schwefelkohlenstoffs, lösen 100 Theile 0,1 und bei 0° 0,016 Theile Selen auf; das Selen scheidet sich beim Erkalten theils in dünnen, durchsichtigen, rothen, stark glänzenden Blättchen, theils in Körnern

aus, die so intensiv gefärbt sind, dass sie undurchsichtig und fast schwarz erscheinen; dünne Splitter derselben zeigen die Durchsichtigkeit und die Farbe der Blättchen. Die grössten Krystalle bildeten sich, wenn ich Schwefelkohlenstoff mit Selen, wie man es durch Reduktion der selenichten Säure durch schweflichte Säure bei der gewöhnlichen Temperatur erhält, in einem sehr starken Glaskolben, welcher zugeschmolzen wurde, längere Zeit hindurch abwechselnd einer Temperatur, die etwas niedriger war, als die des kochenden Wassers und der gewöhnlichen aussetzte; ihre Grösse betrug jedoch kaum 1 mm, die Flächen waren jedoch gut ausgebildet, aber nur mit der Lupe zu erkennen; die Neigung derselben konnte mit dem Reflexionsgoniometer bestimmt werden; bei der grossen Anzahl von sekundären Flächen war ihr Verhältniss zueinander nur mit der grössten Schwierigkeit zu ermitteln. Bei den Blättchen war nur die Fläche P grösser ausgebildet. Diese Krystalle verflüchtigten sich vollständig und lösten sich ohne Rückstand mit rauchender Salpetersäure oxydirt auf; ihre Lösung gab mit Barytsalzen keinen Niederschlag. Schwefelkohlenstoff, in welchem Schwefel gelöst worden war, löste beim Kochen nicht mehr Selen auf als ohne denselben, und aus der Lösung schieden sich beim Erkalten Selenkrystalle von der gewöhnlichen Form aus, die keine Spur von Schwefel enthielten.

Die Form dieser Selenkrystalle ist ein schiefes rhombisches Prisma PM, mit den Seitenflächen 2 m, h und g, mit dem schiefen Rhombenoktaëder O U und der vorderen schiefen Rhombenoktaëderfläche o2 und dem hinteren 3^{3}_{u} und dem geneigten Prisma $^{c}_{2}$.

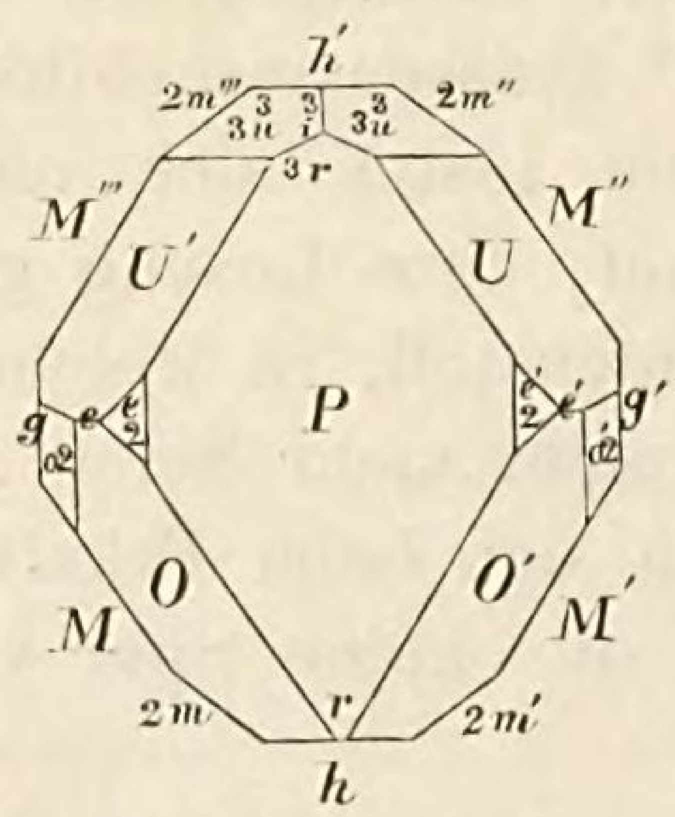
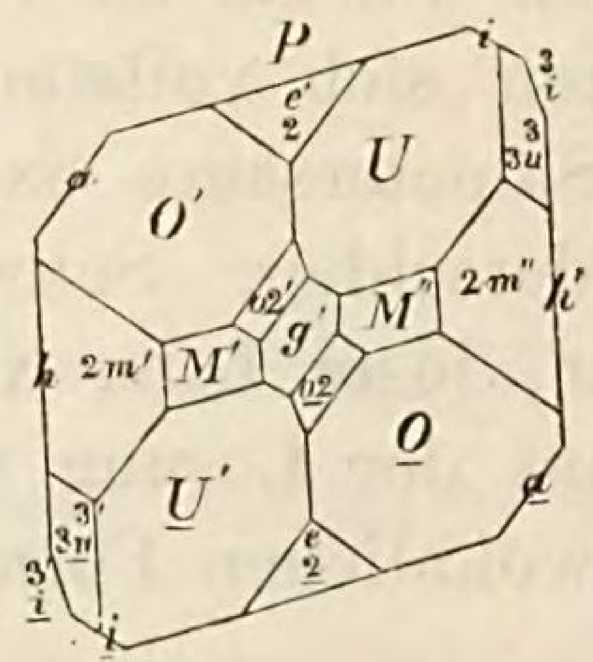
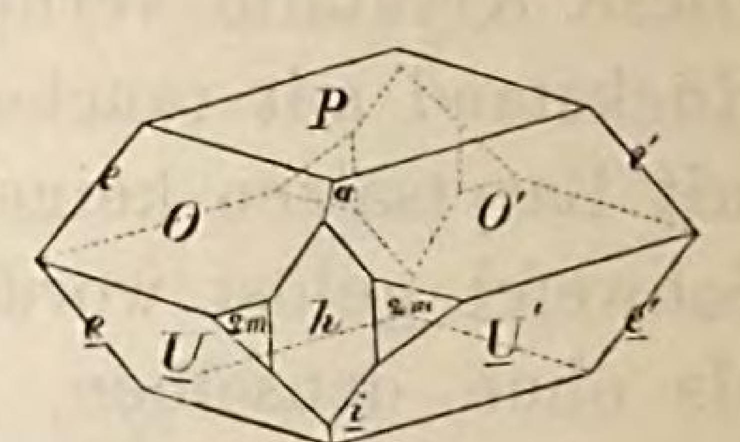




Die Fläche P ist bei den Blättchen sehr vorherrschend, die Flächen M kommen sehr selten vor; fast stets beobachtet man das schiefe Rhombenoktaëder OU und die Seitenflächen 2m. Statt des schiefen rhombischen Prismas könnte man daher ebenso gut ein schiefes rhombisches Oktaëder als Hauptform annehmen. Am genauesten war

die Neigung von P : h, von P : U und 2m : 2m′ zu bestimmen; sie betrug nach einem Mittel mehrerer Messungen 104° 6′, 112° 36′ und 103° 40′ und danach sind die Dimensionen der Form und die Neigung der Flächen gegeneinander berechnet, nachdem ihr Verhältniss zueinander sowohl durch den Parallelismus der Kanten als auch durch die Bestimmung ihrer Neigungen vermittelst des Goniometers ermittelt worden war.

Die Linie a verhält sich zur Linie b wie 1 : 0,63615 und zur Linie c, also zur Höhe des Prismas wie 1 : 0,9921 und die Linie c zur Linie d, also zur Höhe der geneigten Fläche wie 0,9921 : 0,2512, welches so nahe wie 4 : 1 ist, dass bei dieser Form, wie bei vielen anderen ein einfaches Verhältniss sehr wahrscheinlich ist.

M	: M′	=	64° 56′
2m	: 2m′	=	103° 40′
2m	: h	=	141° 50′
M	: g	=	147° 32′
g	: h	=	90°
P	: h	=	104° 6′
P	: g	=	90°
P	: 2m	=	101° 2½′
P	: M	=	97° 57′
P	: O	=	124° 48′
P	: U	=	112° 36′
O	: U′	=	122° 36′
O	: O′	=	91° 21′
O	: g	=	134° 20′
O	: h	=	123° 53′
o2	: o′2	=	54° 13′
o2	: O	=	161° 26′
o2	: g	=	152° 53½′
$\frac{e}{2}$	: $\frac{e}{2}$′	=	105° 48′
$\frac{e}{2}$	: P	=	142° 54′

$$\begin{aligned}
U\ &: U' = 77^\circ\ 12' \\
U\ &: g = 141^\circ\ 24' \\
U\ &: h' = 111^\circ\ 48' \\
O'\ &: U = 124^\circ\ 19' \\
{}_{3}{}^{3}_{u}\ &: {}_{3}{}^{3}_{u} = 123^\circ\ 31' \\
{}_{3}{}^{3}_{u}\ &: h' = 145^\circ\ 48' \\
U\ &: {}_{3}{}^{3}_{u} = 146^\circ \\
i\ &: h' = 126^\circ\ 32' \\
a\ &: h = 141^\circ\ 11\tfrac{1}{2}' \\
i_3\ &: h' = 159^\circ\ 51'
\end{aligned}$$

Die Krystalle lösen sich leicht in der nöthigen Menge kochenden Schwefelkohlenstoffs auf, welcher davon sogleich roth gefärbt erscheint; mit Wasser gekocht, also bei einer Temperatur von 100°, verlieren sie diese Eigenschaft noch nicht, auch behalten sie ihre Farbe; erhitzt man sie aber allmählich stärker, etwa bis 150°, so verlieren sie ihre helle Farbe und werden so dunkel, dass sie fast schwarz erscheinen und sind vollkommen unlöslich in Schwefelkohlenstoff; wie lange man ihn auch damit kochen mag, er bleibt vollkommen farblos und lässt beim Verdampfen keinen Rückstand. Schmilzt man die veränderten Krystalle und lässt das Geschmolzene rasch erkalten, so löst es sich vollständig in Schwefelkohlenstoff auf.

Das spezifische Gewicht der Krystalle vor dem Erwärmen betrug 4,46 bis 4,509 bei 15°, nach dem Erwärmen, wobei sie nichts verloren, 4,7. Die Bestimmungen wurden vermittelst Alkohol und nur mit einer kleinen Menge (2 g) gemacht und die erhitzten Krystalle, um jede Veränderung zu vermeiden, nicht gepulvert; sie haben unstreitig dasselbe spezifische Gewicht, wie das krystallische körnige Selen, welches Schaffgotsch mit so grosser Genauigkeit bestimmt und zu 4,801 gefunden hat (Pogg. Ann. Bd. 90, S. 66); durch kleine Höhlungen, welche in den ungeänderten Krystallen sich bilden mussten, lässt sich das gefundene etwas geringere spezifische Gewicht erklären. Das spezifische Gewicht des aus einer Auflösung von Selennatrium krystallinisch ausgeschiedenen Selens betrug 4,760 bis 4,788 bei 15°; es ist unstreitig dasselbe, wie das des erhitzten aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten und des geschmolzenen krystallinisch körnigen Selens.

Hittorf hat die schöne Beobachtung gemacht (Pogg. Ann. Bd. 84, S. 214), dass, wenn man das Selen im amorphen Zustand aus selenichter Säure reduzirt, oder gepulvertes glasiges nur bis 90° erhitzt wird, es rasch krystallinisch wird und eine Temperaturerhöhung von mehr als 30° dabei stattfindet, also ganz so wie Regnault es zuerst beim rasch abgekühlten Schwefel fand. Beim Selen kann man das Krystallisiren

und die Wärmeentwickelung am schönsten beobachten, wenn man grössere Mengen in einem Kolben schmilzt und über 217° erhitzt, dann schnell um 30° bis 40° unter dieser Temperatur erkalten lässt und bei dieser Temperatur eine Zeit lang erhält; am zweckmässigsten in einem Luftbade, wozu man den bekannten kupfernen Cylinder verwendet, in dessen Deckel der Kolben mit einem Kork befestigt wird und den man mit einer Spirituslampe bei einer konstanten Temperatur erhalten kann. Die Temperatur des Selens steigt alsdann sehr bald um 20° und mehr, und die ganze Masse wird krystallinisch körnig und enthält durch die starke dabei stattfindende Zusammenziehung Höhlungen mit Krystallen. Dadurch also, dass der Flüssigkeit die nöthige Zeit gelassen wird, dass sich ihre Theile zu Krystallen ordnen können, ist das Krystallisiren möglich; je zäher eine Flüssigkeit ist, je weniger beweglich also ihre Theile sind, desto mehr Zeit ist dazu erforderlich. Häufig kommen Fälle nicht vor, dass die Krystallisationskraft auf andere Kräfte wie auf die chemische Verwandtschaftskraft modifizirend wirkt. Ich habe schon früher das Bleioxydhydrat und weisse Roheisen als ein paar schöne Beispiele angeführt; fällt man ein Bleisalz mit einer Natronlösung, so scheidet sich Bleioxydhydrat als weisses amorphes Pulver aus; löst man es in einem Ueberschuss einer Natronlösung, so krystallisirt beim längeren Stehen Bleioxyd wasserfrei in gelben und rothen Krystallen heraus; im letzteren Falle war also die nöthige Zeit vorhanden, dass die Bleioxydatome zu Krystallen sich aneinander legen konnten, und dadurch konnte die Krystallisationskraft die chemische Verwandtschaft zwischen Bleioxyd und Wasser aufheben. Kühlt man das flüssige Roheisen, welches 5,3 pCt. Kohle enthält, rasch ab, indem man es in Wasser fliessen lässt, so löst es sich in Salzsäure ohne Rückstand auf; lässt man die flüssige Masse langsam erkalten, so ist hinreichend Zeit vorhanden, dass die Krystallisationskraft der Kohle thätig werden, und diese als Graphit krystallisiren kann, indem die chemische Verbindung dadurch getrennt wird, beim Auflösen in Säuren bleibt der Graphit in Krystallen zurück.

Das krystallinisch körnige Selen, welches man auf diese Weise erhält, ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich, während das rasch erkaltete darin löslich ist; es hat in diesem Falle also nicht allein ein Krystallisiren stattgefunden, sondern es ist dadurch ein anderer Körper, allotropes Selen, entstanden.

Erhitzt man das aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte Selen rasch, indem man es in einen kleinen Platintiegel schüttet und diesen in ein bis 200° erwärmtes Luftbad aufhängt, so schmelzen die Krystalle und geben beim raschen Erkalten eine glasige Masse; das krystallinisch körnige Selen und das aus Selenkalium krystallisirte Selen verändern

sich nicht, wenn sie auf dieselbe Weise erhitzt werden; das krystallinisch körnige Selen schmilzt erst jenseits 200°, nach Hittorf bei 217°.

Grössere Stücke von glasigem Selen werden durch die ganze Masse hierdurch körnig krystallinisch, wenn man sie in einem Glasrohr eine Zeit lang in kochendem Wasser einer Temperatur von 100° aussetzt; sie ändern ihre äussere Form nur wenig um, scharfe Kanten bleiben fast unverändert, inwendig aber bilden sich kleine Höhlungen.

Das in Schwefelkohlenstoff unlösliche Selen hat eine viel dunklere Farbe als das lösliche, selbst wenn man es zu einem ziemlich feinen Pulver zerreibt, oder einen Strich damit auf unglasirtes gebranntes Porzellan macht; das ganz feine Pulver jedoch, z. B. ein Strich auf Pergament gemacht, erscheint, welches Selen man nehmen mag, ganz von gleicher Farbe.

Glasiges Selen, welches viele Jahre aufbewahrt worden war, ist ganz unverändert geblieben, nimmt also nicht, wie die glasige arsenichte Säure einen krystallinischen Zustand an.

Uebergiesst man amorphes Selen, welches man durch Reduktion der selenichten Säure vermittelst schweflichter Säure erhalten hat, mit Schwefelkohlenstoff, so wird es nach einigen Wochen vollständig in krystallinisches Selen umgeändert, woran die Form sich nicht bestimmen lässt, welches aber vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Es ist keine seltene Erscheinung, dass amorphe Pulver in gewissen Flüssigkeiten sich in krystallinische umändern, selbst wenn an eine theilweise Lösung, also an ein successives Lösen und Krystallisiren nicht gedacht werden kann; in der Regel ist aber das Letztere der Grund dieser Veränderung. Am deutlichsten kann man die Umänderung eines festen Körpers, sowohl ohne als bei vorhergegangener Lösung in Krystalle, deren Bildung man beobachten kann, bei der von Frankenheim entdeckten Veränderung der rhomboëdrischen Krystalle des Salpeters in die prismatischen unter dem Mikroskop studiren, indem zuerst in einem Tropfen der Salpeterlösung sich in der Flüssigkeit gewöhnlich am Rande Rhomboëder bilden und nachher einzelne Prismen entstehen; wenn die Rhomboëder nicht von diesen berührt werden, so lösen sie sich schnell auf, und die Prismen vergrössern und vermehren sich und zuletzt sind nur noch diese vorhanden. Berührt dagegen der prismatische Krystall ein Rhomboëder, so findet von dem Berührungspunkt die Umänderung aller Rhomboëder, die sich berühren, sehr schnell statt, man kann sie sogar mit dem Auge verfolgen und sich überzeugen, dass jedes Rhomboëder, ohne sich zu lösen, in eine Gruppe von vielen Prismen, mit Beibehaltung der äusseren Umrisse des Rhomboëder sich umändert.

Ein Niederschlag, welcher so dicht ist, dass sich die einzelnen Theile unmittelbar berühren, oder bei welchem man durch Kochen oder

Bewegung der Flüssigkeit, worin er sich befindet, eine successive Berührung derselben bewirkt, ist einer grossen Anzahl von rhomboëdrischen Salpeterkrystallen zu vergleichen, die aneinander liegen; auf diese Weise findet unstreitig die von Fremy entdeckte Bildung des krystallinischen Zinnoxyduls statt.

Schwefelkohlenstoff in Berührung mit glasigem Selen ändert dieses nicht in krystallinisches um, wie er beim Schwefel die schiefen rhombischen Prismen in Rhombenoktaëder umändert; verschafft man sich glasiges Selen in Körnern, dadurch dass man flüssiges Selen in Wasser giesst, und lässt es einige Wochen mit Schwefelkohlenstoff in einem verschlossenen Gefäss stehen, so löst sich vom glasigen Selen auf, und das Gelöste setzt sich in kleinen Krystallen mit glänzenden Flächen auf die Körner ab; in diesem Fall findet also ein successives Lösen und Krystallisiren statt.

Aus den angeführten Thatsachen folgt, dass das krystallinisch körnige Selen und das aus der Selenkalium- oder Selennatriumlösung krystallisirte Selen identisch sind und wesentlich verschieden von dem aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten. Das Selen in diesen beiden verschiedenen Zuständen verhält sich wie der Schwefel in der Form des schiefen rhombischen Prismas und in der des Rhombenoktaëders; das Selen zeigt jedoch ein viel grösseres Beharren (Stabilität) in seinen beiden Zuständen, die man entschieden als isomere oder allotrope anzusehen hat. Von diesen unterscheidet sich das Selen als Pulver oder glasige Masse durch seinen amorphen Zustand; als amorpher Körper gehört es jedoch wohl dem aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten Selen zu.

86.

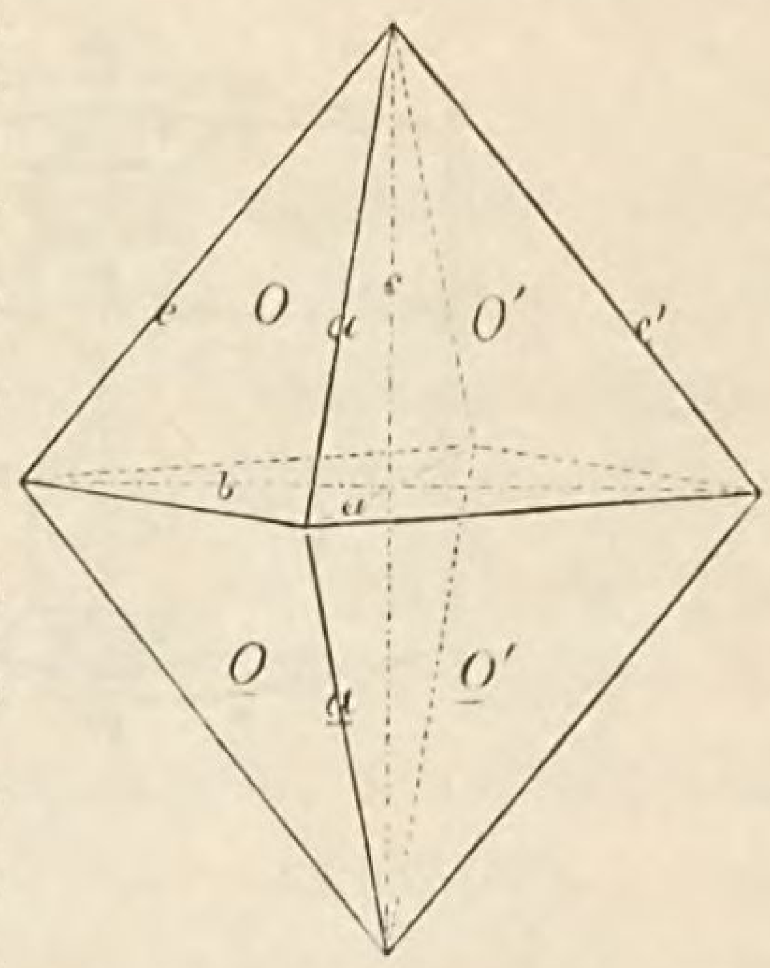
Die Krystallform des Jods.

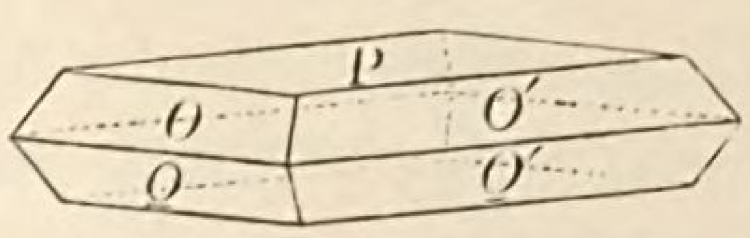
Berl. Akad. Ber. 1855, S. 16; ausserdem veröffentlicht in Pogg. Ann. 98, 1856, S. 554; Ann. Chim. 46, 1856, S. 309; J. prakt. Chem. 66, 1855, S. 266; J. Pharm. 29, 1856.

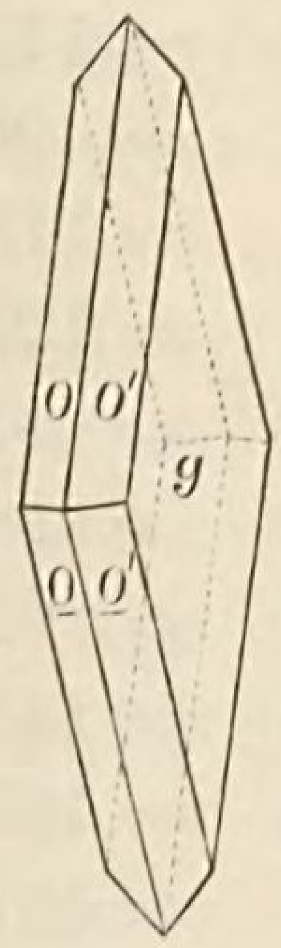
Das Jod erhält man durch Sublimation, durch Schmelzen und aus verschiedenen Lösungen in bestimmbaren Krystallen; es hat stets dieselbe Form und zeigt nichts von ungewöhnlichen interessanten Erscheinungen, die man beim Schwefel, Selen und Phosphor beobachtet. Durch Sublimation erhält man es in sehr schönen Krystallen, wenn man einen Kolben oder ein langes weites Rohr in ein schwach erwärmtes Sandbad etwa von 50° herstellt; beim raschen Sublimiren bilden sich zu dünne Krystalle. Aus einer Lösung des Jods in wässeriger Jodwasserstoffsäure erhält man es in sehr grossen Krystallen, wenn man sie in einer

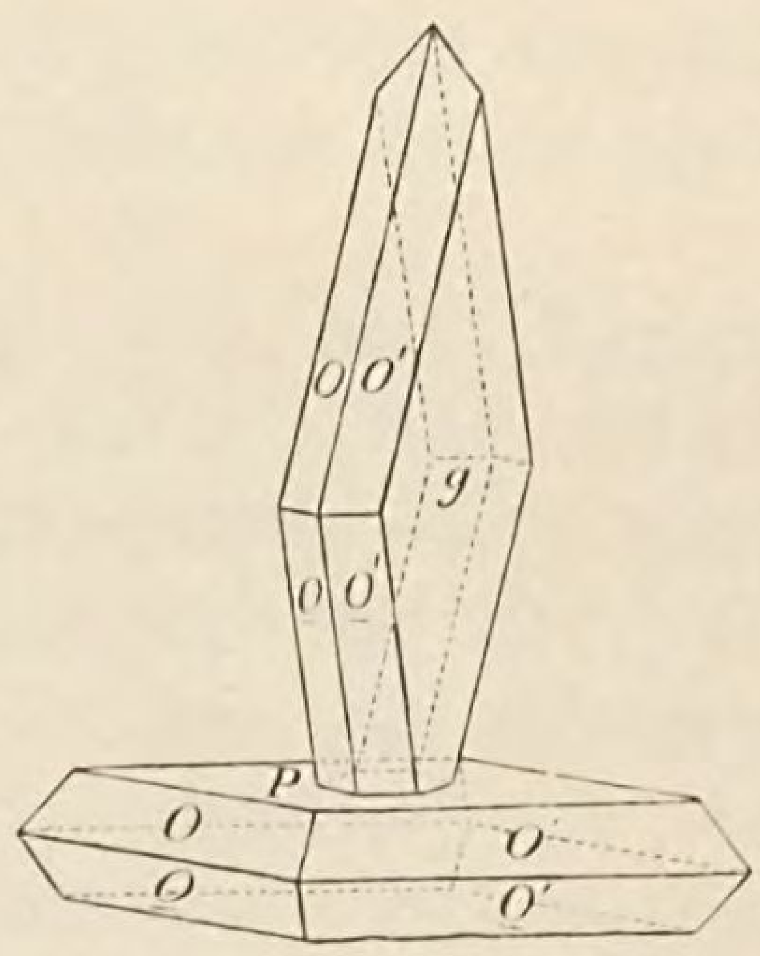
offenen Flasche längere Zeit hinstellt; in dem Verhältniss wie der Sauerstoff der Luft sich mit dem Wasserstoff verbindet, scheidet sich das Jod und zwar so langsam aus, dass sich nur einige grosse Krystalle bilden. Lässt man eine Lösung von Jod in Alkohol verdampfen, so erhält man nur kleine Krystalle. Das flüssige Jod krystallisirt sehr leicht beim Erkalten, und man erhält es auf dieselbe Weise in bestimmbaren Krystallen wie den Schwefel. Die Form der Jodkrystalle ist von Wollaston und Marchand angegeben, aber nicht genau bestimmt; ich habe mir so gut ausgebildete Krystalle darzustellen gesucht, dass ich sie mit dem Reflexionsgoniometer messen konnte.

Die Krystallform des Jods ist ein Rhombenoktaëder O, mit den Seitenflächen M, g und der Endfläche P des dazu gehörigen Prismas und den Flächen der Rhombenoktaëder: 3o, $\frac{3o}{2}$, $\frac{o}{9}$. Bei den sublimirten Krystallen ist entweder die Fläche P oder die Fläche g so stark ausgebildet, dass sie dadurch als platte rhombische Tafeln erscheinen; zuweilen hat sich die eine Tafel auf der anderen so ausgebildet, dass die Flächen der einen den entsprechenden der anderen parallel sind. Dieselbe Ausbildung findet bei den Krystallen statt, welche man durch Schmelzen erhält; diese sind zwar gross, haben aber selten gut ausgebildete Flächen. Bei den Krystallen, die beim Verdampfen einer alkoholischen Lösung sich bilden, sind die Flächen O in der Regel vorherrschend, die Flächen g und P sind vorhanden, aber wenig ausgebildet; zuweilen





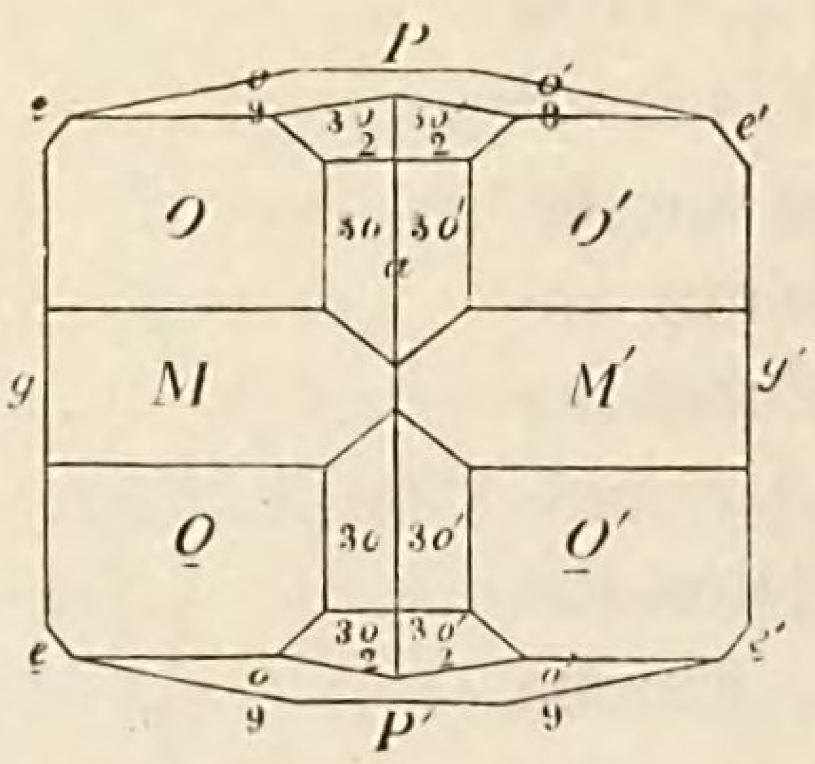


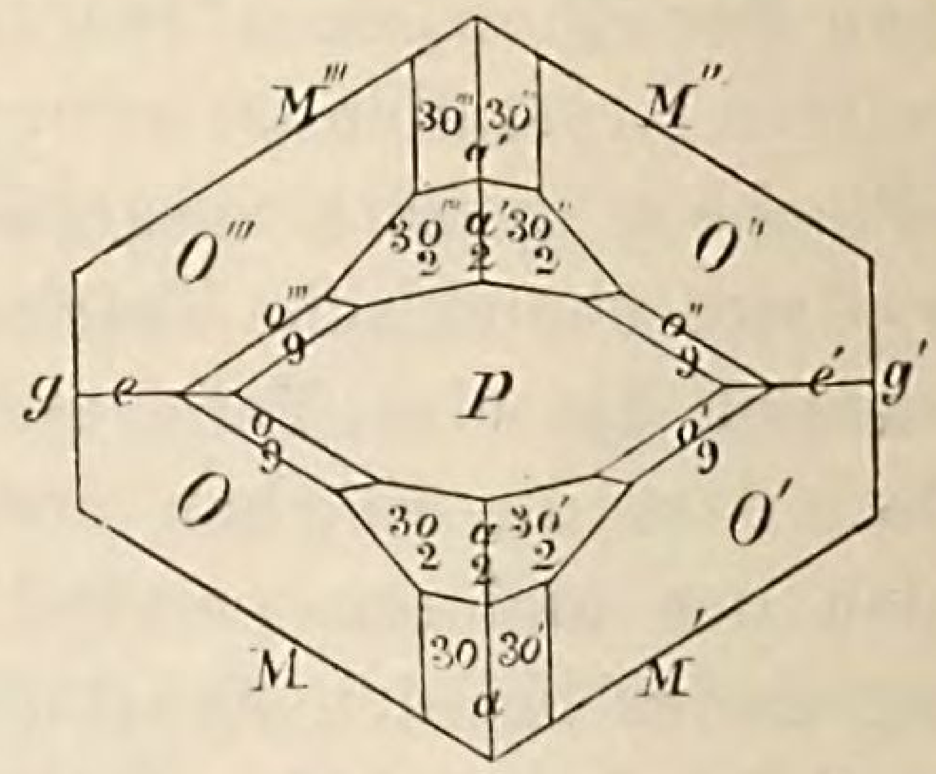


sind die Flächen 3 o grösser als die Flächen O. Aus einer Lösung von Jod in wässeriger Jodwasserstoffsäure erhielt ich Krystalle, bei denen die Flächen $\frac{3o}{2}$ so ausgebildet waren, dass P gar nicht vorhanden war und O und g nur sehr klein erschienen. Die Flächen M und $\frac{o}{9}$ kommen nur selten vor.

Am besten waren die sublimirten Krystalle zu bestimmen, in der Luft verdampft von den Flächen das Jod aber so schnell, dass eine genaue Einstellung für das grössere Goniometer unmöglich war; ihre Neigung musste daher mit einem kleinen Reflexionsgoniometer bestimmt werden. Als Mittel von mehreren Messungen ergab sich für die Neigung von O : O′ und von O : O″ 118° 18′ und 135° 52′. Das Verhältniss der Flächen gegeneinander ist sowohl durch den Reflexionsgoniometer, als durch den Parallelismus der Kanten ermittelt worden, und die Dimensionen und die Neigung der Flächen und Kanten sind aus dem angegebenen Winkel und diesem Verhältniss berechnet.

Die Linie c, a, b oder die Länge, Höhe und Breite des Oktaëders verhalten sich wie 1 : 2,055 : 1,505.





O : O′	=	118° 36′
O : g	=	120° 42
g : P	=	90°
O : O″	=	44° 8′
O : O̲	=	135° 52′
O : P	=	112° 4′
M : P	=	90°
M : M	=	112° 48′
M : g	=	123° 36′
a : a′	=	51° 54′
a : a̲	=	128° 11′
e : e′	=	72° 27′
e : g	=	143° 57′
3o : 3o′	=	157° 29′
3o : g	=	101° 12′
3o : O	=	160° $22\frac{1}{2}$′
3o : 3o̲	=	129° 14′
3o : P	=	115° 23′
$\frac{3o}{2}$: $\frac{3o''}{2}$	=	87° 5′
$\frac{3o}{2}$: P	=	133° $32\frac{1}{2}$′
$\frac{3o}{2}$: $\frac{3o}{\underline{2}}$	=	92° 55′

$$\begin{aligned} {}^{3}{}^{\circ}_{2} : 3^{\circ}_{2}{}' &= 161^\circ\, 58' \\ {}^{3}{}^{\circ}_{2} : g &= 99^\circ\, 1' \\ {}^{\circ}_{9} : {}^{\circ}_{9}{}'' &= 149^\circ\, 21' \\ {}^{\circ}_{9} : P &= 164^\circ\, 40' \\ {}^{\circ}_{9} : {}^{\circ}_{9}{}''' &= 154^\circ\, 34' \end{aligned}$$

87.

Die Krystallform des Phosphors.

Berl. Akad. Ber. 1855, S. 419; ausserdem veröffentlicht in Pogg. Ann. 98, 1856, S. 556; Ann. Chim. 46, 1856, S. 311; J. prakt. Chem. 6, 1855, S. 268.

Die Krystallform des gewöhnlichen Phosphors habe ich schon früher beschrieben, sie ist ein reguläres Dodekaëder; dieselbe Form erhält man, wenn man grössere Mengen von flüssigem Phosphor erkalten lässt und dabei wie beim Schwefel verfährt. Der auf gewöhnliche Weise also der sehr schnell erkaltete Phosphor ist glasartig auf dem Bruch und ohne krystallinisches Gefüge; nach einiger Zeit erleidet er, wie die glasige arsenige Säure von aussen nach innen eine Veränderung, indem er sich in eine weisse undurchsichtige Masse umändert, von welcher Rose gezeigt hat, dass sie aus reinem Phosphor bestehe; an dieser Kruste habe ich nie deutliche Krystalle entdecken können, und ich wage nicht zu bestimmen, ob diese Umänderung stets darauf beruht, dass glasartiger amorpher Phosphor krystallinisch wird oder auch nicht zuweilen darauf, dass der Phosphor eine andere Krystallform annimmt; nur beim Schmelzen grösserer Mengen habe ich Phosphor mit krystallinischer Struktur erhalten.

Sehr schöne Phosphorkrystalle erhält man, wenn man Phosphor in einem luftleeren Rohr oder einem Rohr, welches mit einer Gasart, in welcher der Phosphor sich nicht oxydiren kann, gefüllt ist, in einem Sandbade schwach erwärmt oder dem Sonnenlichte aussetzt; der Phosphor verflüchtigt sich leicht von einer Stelle zur anderen und setzt sich an die kälteren Theile des Rohrs in kleinen Krystallen an, die sehr gut spiegelnde und glänzende Flächen zeigen; die aber, weil man sie nicht herausnehmen kann, sich nicht messen lassen. Nie habe ich beim Verflüchtigen des Phosphors durch dunkle Wärme in solchen Röhren die geringste Spur eines Leuchtens bemerkt, so dass Sauerstoffgas eine nothwendige Bedingung ist, damit der Phosphor leuchte. Die sublimirten kleinen Krystalle sind farblos und durchsichtig, gegen das polarisirte Licht verhalten sie sich ebenso wie die Phosphorkrystalle, die man

durch Erkalten einer heissen konzentrirten Lösung des Phosphors in Terpentinöl erhält, nämlich wie Krystalle, die zum regulären System gehören; dieses Verhalten ist für die Krystallform entscheidend, da das Rhomboëder des Arseniks, womit der Phosphor isomorph sein könnte, an den Winkeln nur wenig von dem Würfel verschieden ist, und die Phosphorkrystalle sehr schwer zu messen waren. Im Sonnenlichte färben sich die sublimirten Krystalle bald roth, ohne ihre Form zu ändern, in der Regel ist es nur die äusserste Schicht, die sich umändert. Die Krystalle sind also nicht krystallisirter rother Phosphor; ich habe diesen nie krystallisirt erhalten können und grosse Stücke desselben, die ich dem Entdecker der Natur dieses Körpers, Schrötter, verdanke, zeigen keine Spur von krystallinischem Gefüge. Die Umänderung des gewöhnlichen Phosphors in rothen kann man sehr gut verfolgen, wenn man Phosphor nahe bei seinem Kochpunkt in einem Reagenzglase erhitzt; bei 216° beginnt schon die Veränderung, bei 225° ist sie schon recht bedeutend; es scheiden sich zuerst kleine Mengen des rothen Phosphors aus, die in dem flüssigen schwimmen; der flüssige scheint seine Farbe nicht zu verändern, und der röthliche Schein, welchen er zeigt, rührt von dem beigemengten rothen Phosphor her, bald wird er trübe und ganz undurchsichtig, selbst bei Anwendung grösserer Mengen erhält man, nachdem man mit Schwefelkohlenstoff den gewöhnlichen Phosphor weggenommen hat, nur so kleine Körner, dass man eine Form mit der stärksten Vergrösserung unter dem Mikroskop nicht daran erkennen kann, sie sind mit rother Farbe durchscheinend; der rothe Phosphor scheint sich in dem flüssigen nicht aufzulösen; man kann diesen mit Stücken von rothem Phosphor kochen, ohne dass diese sich verändern, der rothe Phosphor ändert sich erst jenseits des Kochpunkts des gewöhnlichen in diesen um und nimmt gasförmigen Zustand an, ohne zu schmelzen. Ein Thermometer, dessen Kugel sich in stark kochendem Phosphor befand, zeigte 266°, welches nach Dulong einer Temperatur von 260° entspricht. Auch rother Phosphor, den ich durch eine unvollständige Verbrennung des Phosphors unter Wasser oder in der Luft mir verschaffte, und den man früher für Phosphoroxyd hielt, war nie krystallinisch. Man erhält ihn am leichtesten, wenn man in einer grossen irdenen Schale ein Stückchen Phosphor nach dem anderen entzündet und den Phosphor bis die Verbrennung jedes Stückes aufgehört hat, in der Schale herumfliessen lässt; den Rückstand zieht man abwechselnd mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol und mit Wasser aus; destillirt bei Ausschluss von Sauerstoff hinterlässt er keinen Rückstand, also keine Phosphorsäure, er ist also reiner Phosphor, wie dieses auch aus den Versuchen von Schrötter folgt.

88.

Ueber die rothe Färbung des Schwefels.

J. prakt. Chem. 67, 1856, S. 369—371.

Der Schwefel löst sich in fetten Oelen und geschmolzenen Fetten etwas auf; bei erhöhterer Temperatur in grösserer Menge als bei der gewöhnlichen und scheidet sich beim Erkalten unverändert in Krystallen daraus ab; steigert man die Temperatur jedoch, bis der Schwefel dickflüssig wird, so verbindet er sich damit. Diese Verbindung löst sich in flüssigem Schwefel auf und färbt ihn roth, sie gehört zu den am stärksten färbenden Substanzen. Nimmt man auf 500 Theile Schwefel 1 Theil Talg, Butter, Baumöl, oder irgend ein anderes Fett und erhitzt den Schwefel bis zu seinem Kochpunkte und giesst ihn in kaltes Wasser, so sieht der Schwefel ganz schwarz aus und ist nur in dünnen Schichten mit tiefrubinrother Farbe durchscheinend. Nimmt man auf 3000 Theile Schwefel 1 Theil Talg und lässt die bis zum Kochen erhitzte Flüssigkeit langsam erkalten, so erhält man prismatische Krystalle, die mit rubinrother Farbe, die von der beigemengten Verbindung herrühren, durchscheinend sind; giesst man sie heiss aus, eine zähe tiefrubinrothe Masse; die heisse Flüssigkeit sieht röthlich aus. Die kleinste Menge Fett kann man auf diese Weise nachweisen, man braucht den Schwefel nur mit der Hand anzufassen, damit er, wenn er bis zum Kochen erhitzt worden ist, beim Erkalten röthlich erscheint. Will man die wahre Farbe des flüssigen und festen Schwefels beobachten, so muss man die Oberfläche von Schwefelstangen sorgfältig abschlagen, indem man sie mit der Zange festhält, und den Schwefel darauf in ein vorher ausgeglühtes Gefäss eintragen; man kann ihn alsdann, so oft wie man will, bis zum Kochen erhitzen und dann wieder rasch erkalten lassen, ohne dass er seine Farbe ändert; giesst man ihn in einen dünnen Strahl in kaltes Wasser, so erhält man zähen Schwefel, welcher reines gelbes Licht reflektirt, also zitronengelb aussieht; drückt man ihn zwischen zwei Glasplatten oder giesst man etwas kochend heissen Schwefel auf eine kalte Glasplatte und legt sogleich eine andere darauf und lässt Licht durch die Schwefelschicht so durchgehen, dass man kein reflektirtes erhält, so erscheint er grünlich gelb, fast wie Chlor; beide Farben sind von ausgezeichneter Schönheit. In Schwefelkohlenstoff löst sich mit dem Schwefel die färbende Verbindung etwas auf. Die Lösung ist mit rother Farbe durchsichtig, und die Krystalle, welche beim Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs sich bilden, sind an einzelnen Stellen durch diese Verbindung roth gefärbt. Jeder, der sich mit dem Schmelzen des

Schwefels beschäftigt hat, hat gewiss häufig die Beobachtung gemacht, dass der Schwefel nach dem Umschmelzen seine schöne gelbe Farbe etwas verliert und röthlich auf dem Bruch aussieht, welches davon herrührt, dass man nicht aufs Sorgfältigste jede Verunreinigung durch fette Substanzen vermieden hat. Destillirt, lässt ein solcher Schwefel einen kohligen Rückstand, welcher jedoch nur höchst unbedeutend ist. Beim Kochpunkt des Schwefels wird die färbende Verbindung noch nicht zersetzt, sie lässt sich aber nicht destilliren. Der auf die angeführte Weise erhaltene rothe, und wenn die rothe Farbe sehr intensiv ist, schwarz erscheinende Schwefel, ist also nicht eine allotropische Modifikation des gewöhnlichen Schwefels, sondern Schwefel, dem eine stark färbende Verbindung in geringer Menge beigemengt ist. Mir ist es nicht gelungen, die schwarze (tiefbraune) und rothe Modifikation, welche Magnus bei seinen geistreichen Untersuchungen über den Schwefel (Pogg. Ann., Bd. 92, S. 308—323) erwähnt, zu erhalten, wenn ich sorgfältig jede Verunreinigung mit Fett vermied.

89.

Ueber die Mykose,

den Zucker des Mutterkorns.

Berl. Akad. Ber. 1857, S. 469—474; ausserdem veröffentlicht in J. prakt. Chem. 78, 1858, S. 65—70; J. Pharm. 33, 1858, S. 399—400; Ann. Pharm. 106, 1858, S. 15—18.

Wiggers erhielt, nachdem er das Mutterkorn mit Aether ausgezogen, mit Alkohol gekocht, die geistige Lösung eingedampft, den Rückstand in Wasser gelöst und diese Lösungen zur Extraktdicke eingedampft hatte, bei längerem Stehen derselben Krystalle, welche er für einen besonderen Zucker erklärte.*) Vielleicht hat Pettenkofer schon dieselben Krystalle erhalten, die er für phosphorsaures Morphium hielt. Von diesen Krystallen gab Wiggers an Liebig und Pelouze, welche sie einer Analyse unterwarfen; aus seiner Beschreibung und ihrer Analyse, die sie mit einer kleinen und nicht ganz reinen Menge anstellten, schlossen sie, dass diese Krystalle Mannit seien.**) Da die Form einiger Krystalle, die der Verfasser von Wiggers erhielt, von der des Mannits und anderen bekannten Zuckerarten verschieden war, so stellte er diesen Zucker in grösserer Menge dar, dessen Eigenthümlichkeit sich bestätigte, und da derselbe zu den übrigen Substanzen

*) Wiggers' Untersuchungen über das Mutterkorn, Ann. d. Pharm., Bd. I, S. 129.
**) Ann. d. Pharm., Bd. XIX, S. 285.

der Zuckergruppe in einem nahen Verhältniss steht und, wenn seine Eigenschaften erst genauer bekannt sind, gewiss häufiger, wie dieses in dem Mannit und Inosit der Fall gewesen ist, aufgefunden werden wird, so wurde er einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Man erhält diesen Zucker am besten, wenn das Mutterkorn fein gepulvert und mit Wasser ausgezogen wird; die filtrirte Flüssigkeit fällt man mit basisch essigsaurem Bleioxyd, womit der Zucker keinen Niederschlag giebt, das überschüssig zugesetzte Bleioxyd wird mit Schwefelwasserstoff aus der filtrirten Flüssigkeit entfernt und diese bis zur Syrupkonsistenz im Wasserbade abgedampft; hinterlässt eine Probe beim Auflösen in Wasser einen Rückstand, so löst man das Ganze wieder auf, filtrirt und dampft wieder ein; die konzentrirte Flüssigkeit lässt man längere Zeit stehen; es bilden sich darin Krystalle, und wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, so wird die anhängende Flüssigkeit durch Abspülen mit Alkohol, worin der Zucker unlöslich ist, entfernt. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Krystallisiren erhält man die Krystalle farblos und durchsichtig, aber mit ebenen und messbaren Flächen, und von ausgezeichnetem Glanz, wenn man den Zucker in Alkohol, welchen man mit einem Zusatz von Wasser verdünnt, kochend auflöst, beim Erkalten der Lösung. — 2 kg Mutterkorn gaben 2 g Zucker; das Mutterkorn von 1856 gab bei wiederholten Versuchen und mit abgeänderten Methoden gar keinen Zucker; einmal wurde auch Mannit erhalten; in diesem Jahre hat fast gar kein Mutterkorn gesammelt werden können, da es sich bei der für die Entwickelung des Roggens günstigen Witterung fast gar nicht gebildet hat.

Die Krystalle schmecken süss, sind in Wasser sehr leicht löslich, aus einer heissen wässerigen Lösung, die 50 pCt. Zucker enthält, sondern sich beim Erkalten keine Krystalle aus. In Alkohol sind sie fast ganz unlöslich; kochender Alkohol löst weniger als ein Hundertstel seines Gewichts auf; das Gelöste krystallisirt zum grössten Theil beim Erkalten. In Aether sind sie unlöslich.

Eine Lösung der Krystalle wird durch Baryt- und Kalkerdelösungen nicht gefällt. In einer verdünnten, sowie in einer konzentrirten Natronlösung gelöst und damit gekocht, bräunte sich die Lösung nicht im Mindesten, selbst wenn sie mehrere Stunden hindurch einer Temperatur von 100° ausgesetzt wurde; auch fand keine nachweisbare Veränderung statt.

Wird die Lösung der Krystalle mit Natron und schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, so erhält man eine tiefblaue Lösung, welche sich nicht entfärbt und kein Kupferoxydul ausscheidet, erst nachdem sie mehrere Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt worden war, fand eine sehr geringe Ausscheidung von Kupferoxydul statt.

Im ersten Hydrat der Salpetersäure löst sich der Zucker mit höchst unbedeutender Wärmeentwickelung auf, Wasser scheidet aus der Lösung eine klebrige Masse aus, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist; beim Verdampfen des Alkohols und Aethers blieb das Gelöste wieder im klebrigen Zustande zurück. Erhitzt, schmilzt dieser Körper zuerst und zersetzt sich dann unter Feuererscheinung und schwacher Detonation. — Wird der Zucker mit gewöhnlicher Salpetersäure gekocht, so zersetzt er sich unter Bildung von Oxalsäure.

Gegen Salpetersäure, Alkalien und gegen schwefelsaures Kupferoxyd verhält sich dieser Zucker also wie Rohrzucker.

In rauchender Schwefelsäure, wie in gewöhnlicher, löst er sich ohne Zersetzung; die Lösung ist farblos, wird sie bis 100° erhitzt, so findet eine Zersetzung statt unter starker Bräunung.

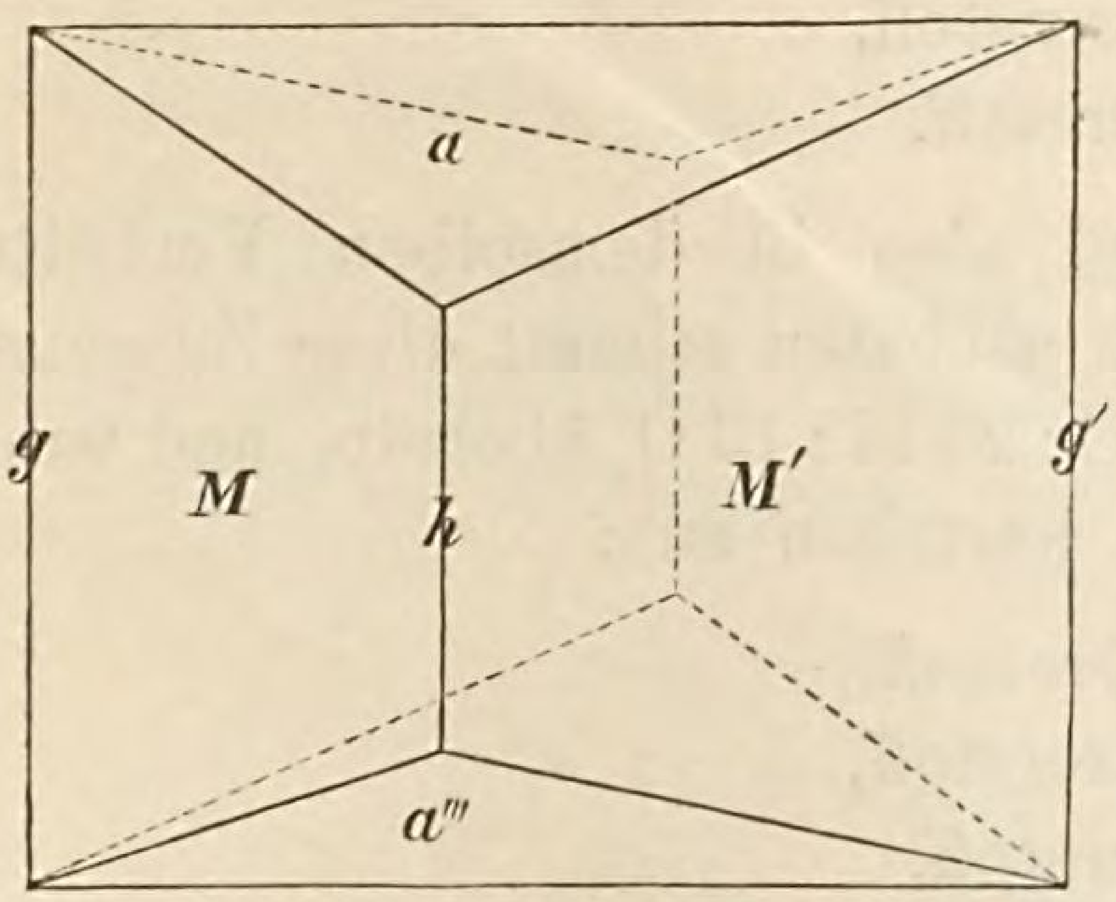
Mit Hefe versetzt entwickelte die Auflösung desselben erst nach 24 Stunden Kohlensäure, und zwar in bedeutender Menge; in der filtrirten Flüssigkeit war keine Mykose nachweisbar; wegen der geringen Menge, welche für diesen Versuch verwendet werden konnte, war es jedoch nicht möglich, mit Bestimmtheit zu ermitteln, ob dieser Zucker selbst gährungsfähig ist, oder ob er erst in eine andere Zuckerart übergeht.

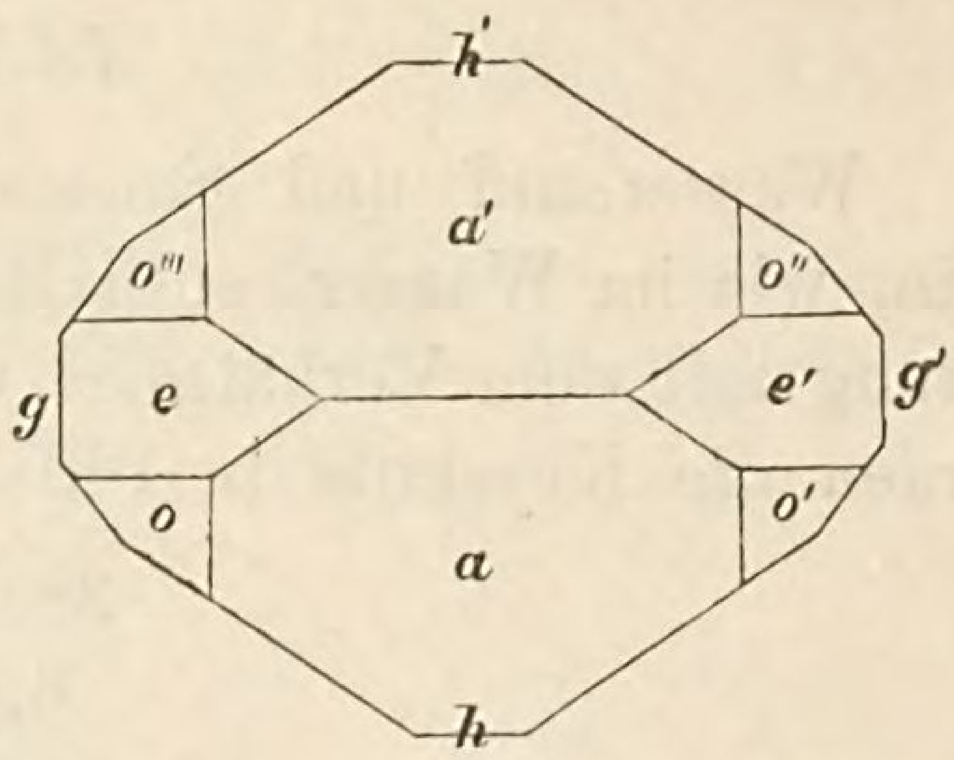
Beim Krystallisiren übt die lösende Flüssigkeit auf die Ausbildung der Krystalle dieses Zuckers, wie ähnlicher Zuckerarten, z. B. der Sorbin, einen grossen Einfluss aus; aus einer wässerigen Lösung erhält man ihn gewöhnlich mit krummen, aus einer alkoholhaltigen mit sehr schönen ebenen Flächen. Bei verschiedenen Gelegenheiten habe ich auf diese Thatsache schon aufmerksam gemacht, und zwar zuerst beim sauren phosphorsauren und arseniksauren Kali, welche man aus einer Lösung, die etwas neutrales Salz enthält, mit ebenen Flächen erhält, bei einem Ueberschuss von etwas Säure wird die Neigung der Eckflächen gegeneinander stumpfer bis zu 1°, und bei einem grösseren Ueberschuss werden die Flächen so krumm, dass sie nicht mehr messbar sind.

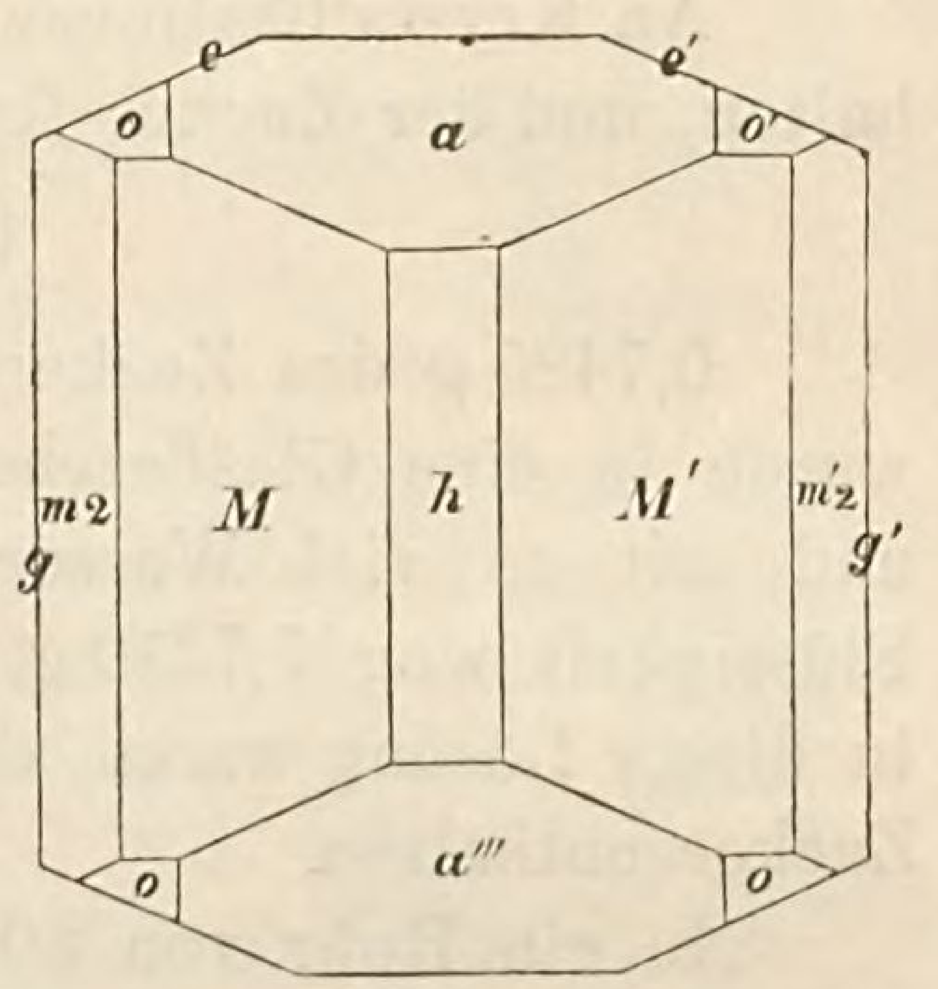
Die Form der Krystalle ist ein Rektanguläroktaëder Ma mit den Flächen o, e, g, h und m2; durch Messung wurde die Neigung von a : a und M : M bestimmt.

M : M′	=	110° 6′
M : h	=	145° 3′
M : g	=	124° 57′
g : h	=	90°
m2 : m′2	=	71° 10′
m2 : h	=	125° 35′
a : a′	=	116° 32′

a	: h	=	121° 44′
a	: M	=	115° 32′
e	: e′	=	135° 15′
e	: g	=	113° 22½′
o′	: o‴	=	105° 56′
o	: M	=	127° 2′
o	: o′	=	139° 38′
o	: a	=	159° 49′
o′	: o″	=	120° 50′
o	: e	=	150° 25′*)







Die Flächen o und e kommen so selten vor, dass es bisher nicht möglich war zu entscheiden, ob sie an einem und demselben Krystall zusammen vorkommen oder nur zur Hälfte.

Längere Zeit einer Temperatur von 100° in einem Wasserbade ausgesetzt, schmilzt der Zucker zu einer vollkommen durchsichtigen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten glasig und erst nach längerer Zeit krystallinisch wird; er giebt dabei nur wenig Wasser ab, welches unstreitig nur mechanisch eingeschlossen war. Im Zinkbade bis 130° erhitzt, giebt er viel Wasser ab unter Aufblähen, zuletzt wird er wieder fest und giebt stark erhitzt kein Wasser mehr ab; bei 210° schmilzt die feste blasige Masse, etwas stärker erhitzt, bräunt sie sich, und man bemerkt einen deutlichen Karamelgeruch. Bis zu dieser Temperatur erhitzter Zucker löst sich mit brauner Farbe im Wasser auf und die Lösung desselben gab an der Luft verdampfte Krystalle von unverändertem Zucker, denen etwas nicht krystallisirender Zucker beigemengt

*) Die letzten Winkel sind im Monatsbericht der Akademie nicht richtig angegeben und sind hiernach zu korrigiren.

war. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, wird er vollständig zersetzt, eine schwammige Kohle bleibt zurück, die an der Luft ohne Rückstand verbrennt.

0,676 g verloren bis 100° erhitzt 0,008 g, bis 130° 0,0525 g, bis 170° noch 0,0045 g und bis 210° kein Wasser mehr, also im Ganzen 9,62 g.

Zur Analyse wurden farblose durchsichtige Krystalle mit glänzender Oberfläche ausgesucht und mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom, ohne dass sie vorher getrocknet oder entwässert waren, verbrannt.

Nach dem Mittel von zwei Analysen bestehen die Krystalle aus:

38,37 Kohlenstoff,
6,87 Wasserstoff,
54,76 Sauerstoff.

Wasserstoff und Sauerstoff sind also in demselben Verhältniss darin, wie im Wasser, enthalten. Am nächsten stimmt diese Zusammensetzung mit dem Verhältniss von 12 C : 26 H : 13 O überein, und danach würden die Krystalle in 100 Theilen bestehen aus:

38,09 Kohlenstoff,
6,88 Wasserstoff,
55,02 Sauerstoff.

An Krystallisationswasser würden sie zwei Atome = 9,52 pCt. enthalten, und der Zucker folglich bestehen aus:

$$12\,C\,22\,H\,11\,O + 2\,\dot{H}.$$

0,7485 g des Zuckers wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösung wurde in eine Glasflasche gegossen, worin 7,463 g Wasser hineingeht, und mit so viel Wasser versetzt, dass das Gefäss gefüllt war; die Flüssigkeit wog 7,7310 g, hatte also ein spezifisches Gewicht von 1,036, in dieser Lösung waren also 9,68 pCt. und in 100 ccm derselben 10,03 g Zucker enthalten.

In ein Rohr von 200 mm Länge gefüllt, drehte diese Lösung die Polarisationsebene um $34\frac{3}{4}°$ rechts, dieselbe Menge Rohrzucker bewirkt eine Drehung von $13\frac{1}{3}°$ und dieselbe Menge Dextrin um $29\frac{1}{3}°$, dieser Zucker bewirkt daher eine stärkere Drehung als irgend eine andere Verbindung dieser Gruppe.

Wurde diese Auflösung mit Wasser verdünnt, mit ungefähr 10 pCt. Schwefelsäure versetzt und etwas über das frühere spezifische Gewicht im Wasserbade eingedampft, so hatte sich das Drehungsvermögen derselben nicht verändert; mit Kali und Kupferoxyd versetzt und erhitzt, gab eine Probe keine Reduktion von Kupferoxyd; eine halbe Stunde stark gekocht, nahm die Drehung um 13° ab, eine Probe mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt und gekocht, bewirkte eine theil-

weise Reduktion des Oxyds zu Oxydul; mehrere Stunden gekocht und so konzentrirt, dass eine schwache Bräunung eintrat, drehte sie die Polarisationsebene um 10°; bei diesen Versuchen werden die herausgenommenen Proben in Rechnung gebracht, und es wurde stets dasselbe Maass von Flüssigkeit angewandt. Diese Drehung stimmt nahe mit der einer Stärkezuckerlösung von einem entsprechenden Gehalt überein.

Nachdem die Schwefelsäure mit kohlensaurer Baryterde weggenommen und die filtrirte eingedampfte Flüssigkeit längere Zeit hingestellt worden war, erstarrte sie fast vollständig zu warzenförmigen Krystallen, deren Lösung mit Oberhefe ebenso schnell in Gährung überging als Stärkezucker. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ändert sich also der Zucker des Mutterkorns in Stärkezucker um.

Da dieser Zucker in einem Pilz (μύκος)*) vorkommt und er zu der Gruppe der Cellulose, Glykose und Dulkose gehört, so schien der Name Mykose am passendsten.

90.

Ueber Krystallformen der oxalsauren Salze.

(Nach einem im Nachlass gefundenen Manuskript vom 20. Februar 1860 veröffentlicht.)

Vor längerer Zeit habe ich der Akademie eine Abhandlung über die Doppelsalze des oxalsauren Chromoxyds, Eisenoxyds und der oxalsauren Thonerde mit dem oxalsauren Kali, Ammoniak und Natron vorgelegt, worin ich die Krystallformen und die chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen beschrieben habe. Ein kurzer Auszug dieser Abhandlung ist in dem Monatsbericht der Akademie enthalten.**) Ich war zu dieser Untersuchung durch das von Gregori entdeckte oxalsaure Chromoxydkali veranlasst worden. Später sind aus dieser Gruppe das oxalsaure Chromoxydkali, Eisenoxydkali und Eisenoxydnatron von Graham***) und das oxalsaure Eisenoxydkali, Eisenoxydnatron, Eisenoxydammoniak und Thonerdenatron von Bussy untersucht und beschrieben worden. Von Schabus, Kopp und Rammelsberg

*) Sur l'ergot des Glumacées par Talaske. Ann. d. Scienc. natur. Ser. 3. T. 20. BA.

**) Gesammtsitzung der Akademie vom 17. März 1836, Abhandl. No. 54 dieses Werkes; s. auch Lehrb. d. Chem., 2. Aufl., Bd. II, S. 435, 1840.

***) Journ. d. Pharm., Dezbr. 1838, S. 509.

ist die Krystallform dieser Verbindungen, mit Ausnahme des Doppelsalzes der Thonerde, bestimmt und beschrieben. Diese Beobachtungen stimmen mit den meinigen überein, nur habe ich einige sekundäre Flächen an den Krystallen mehr beobachtet.

Zu den bisher angeführten Thatsachen habe ich, was die Kali- und Ammoniakverbindungen anbetrifft, nur eine neue Thatsache hinzuzufügen, die Natronverbindungen dagegen haben mir mehrere nicht uninteressante Resultate bei einer weiteren Untersuchung gegeben.

Bei dem Versuch, Verbindungen des Eisenoxydnatrons und Eisenoxydkalis zu erhalten, krystallisirten aus der Lösung beider gut ausgebildete Oktaëder mit den Würfel- und Dodekaëderflächen heraus; aus einer Lösung, die 130 g oxalsaures Eisenoxydkali und 30 g oxalsaures Eisenoxydnatron enthielt, erhielt ich 124 g an Oktaëder; nahm ich dagegen umgekehrt 110 g oxalsaures Eisenoxydnatron und 30 g Eisenoxydkali, so erhielt ich nur wenig Oktaëder und fast nur Krystalle des Natronsalzes. Erhitzt man die Oktaëder bis zur vollständigen Zersetzung, so geben sie kein Wasser ab, auch die Analyse bewies, dass sie wasserfrei waren. Die Krystalle von einer Bereitung enthielten auf 1 Theil Natron 7 Theile Kali, von einer anderen auf 1 Theil Natron 5 Theile Kali, man sieht daraus, dass eine geringe Menge des Natronsalzes, welches in verschiedenen Mengen in den Krystallen enthalten war, bewirkte, dass das Kalisalz wasserfrei und in Oktaëdern krystallisirte. Vergebens habe ich versucht, das reine Kalisalz in Oktaëdern zu erhalten, indem ich es bei erhöhter Temperatur krystallisiren liess; dagegen gelang es mir, wenn ich grosse Krystalle des Kalisalzes der Sonnenwärme aussetzte. Die ursprünglichen Krystalle hatten ihre Form beibehalten und im Innern derselben sich eine Druse von Oktaëdern gebildet. Auch das Ammoniaksalz habe ich aus einer Lösung von 4 Theilen gewöhnlichen Ammoniaksalzes und 1 Theil des Natronsalzes krystallisiren lassen und wenigstens die Hälfte des angewandten Salzes in Oktaëdern erhalten.

Lässt man die Natrondoppelsalze bei einer Temperatur von 0° krystallisiren, so erhält man ausgezeichnet schöne und grosse Krystalle, deren Bestimmung jedoch sehr schwer ist, da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil ihres Wassers abgeben, so dass die Flächen schnell matt und rauh werden, sie enthalten 27 Atome Krystallisationswasser. Findet der Verlust des Wassers ganz allmählich statt, so bleiben die Krystalle an der Oberfläche so unverändert, dass sie fast noch messbar sind, zerbricht man sie, so ist das Innere hohl, wie bei den oben angeführten Krystallen des der Sonne ausgesetzten Kalisalzes, und besteht sehr häufig aus sehr gut ausgebildeten, mess-

baren Krystallen einer Verbindung, die weniger Wasser enthielt; bei den Eisenoxydkali- sowie bei den Chromoxydnatron-Salzen ändern sich also die grossen Krystalle in kleinere um, ohne dass das Ganze auf einmal flüssig wird. Der Vorgang besteht unstreitig darin, dass das Wasser, welches bei einer erhöhten Temperatur ausgeschieden wird, dazu dient, einen Theil nach dem anderen aufzulösen und in Krystallen abzusetzen, sowie ein amorpher Körper mit einer geringen Menge eines Lösungsmittels übergossen, z. B. Thonerde mit einer Kalilösung oder ein feingepulvertes Salz mit einer viel geringeren Menge Wasser, als zur Lösung nöthig ist, sich nach und nach in dem Lösungsmittel auflöst und wieder absetzt, indem es grosse Krystalle bildet. Es geschieht dies aus dem Grunde, weil ein amorpher Körper in einem Lösungsmittel leichter als ein krystallisirter löslich ist, oder mit anderen Worten, weil die Krystallisationskraft das Lösungsvermögen vermindert. So ändert sich das prismatische schwefelsaure Nickeloxyd im Sonnenlichte in ein quadratoktaëdrisches und die geraden Prismen des schwefelsauren Zinkoxyds ändern sich im Oelbade, gelinde erhitzt, ohne ihre äussere Form zu ändern, in schiefe Prismen um, indem in beiden Fällen 1 Atom Wasser ausgeschieden wird. Manchmal geht in wenigen Sekunden eine solche Umänderung vor.

Auf ähnliche Weise wird der glasige Zucker bei den Bonbons in krystallinischen umgeändert; in diesem Zucker bleibt nämlich etwas Wasser zurück, welches auf ähnliche Weise wie bei den Salzen wirkt. Ist vollkommen trockener Zucker auf das Vorsichtigste geschmolzen worden, so bleibt er Monate lang glasig und unverändert. Diese Erscheinung ist also durchaus verschieden von der, bei welcher ein amorpher Körper, ohne flüssig zu werden, in einen krystallinischen, oder bei welcher ein Krystall sich in Krystalle von einer anderen Form umändert, wie ich dieses beim Schwefel, beim Quecksilberjodid, beim Arragonit u. s. w. beobachtet habe.

Lässt man die Natronsalze bei der gewöhnlichen Temperatur krystallisiren, so erhält man die drei Natronsalze von derselben Form, aber von verschiedenem Wassergehalt, so haben Rammelsberg und ich das Eisenoxydsalz mit 9 Atomen Wasser erhalten, ein anderes Mal habe ich es mit 10 Atomen Wasser, wie Graham, und das Thonerde- und Chromoxydsalz sogar mit bis zu 12 Atomen Wasser erhalten; ich habe lange nach einer Erklärung dieser Erscheinung gesucht und finde sie nur in der Krystallform der beiden wasserhaltigen Verbindungen.

Die Krystallform dieser Verbindungen ist ein rhombisches Prisma. Die Neigung der Seitenflächen beträgt bei dem Salze, welches am meisten Wasser enthält, 72° der Endfläche zur Kante h des Prismas

100, die Neigung der Endfläche zur Fläche o: 118°, bei den anderen beträgt die Neigung der Seitenfläche 73° 36′, nach Rammelsberg nur 72° 51′, die der Endfläche h zur Kante des Prismas 100° 12′ und die Endfläche zu o: 128° 28′. Durch einige sekundäre Flächen unterscheiden sich noch ausserdem die Formen beider Salze. Bei dem wasserhaltigen Salz kommt eine hintere Fläche i vor, welche ich bei dem anderen Salz nicht beobachtet habe; bei diesem dagegen die Flächen 2e und oo. Die Endflächen und Seitenflächen sind also in ihren Neigungen so nahe einander gleich, wie bei anderen isomorphen Körpern, die Höhe der Prismen, welche durch die Neigung von P zu o bestimmt wird, ist etwas verschieden. Es ist nun die Frage, ob Körper dieser Art in allen Verhältnissen miteinander zusammen krystallisiren können, welches vom theoretischen Gesichtspunkt aus keine Schwierigkeiten hat, da ein Krystall aus verschiedenen Schichten dieser Formen bestehen kann.

Für diese Annahme stimmt besonders die nähere Untersuchung der Thonerde-Natronsalze. Unter den Krystallen, welche bei einer mässigen niedrigen Temperatur erhalten wurden, bemerkt man einige, welche verwittern, indem die übrigen, die den grösseren Theil ausmachen und mit welchen sie eine Masse bilden, unverändert bleiben; ja manchmal beobachtet man, dass ein Theil eines Krystalles verwittert, der andere nicht, und dass die Mitte eines Krystalles verwittert und die beiden Enden unverändert bleiben; der verschiedene Gehalt an Krystallisationswasser bei derselben Form rührt unstreitig davon her, dass die beiden Verbindungen von ungleichem Wassergehalt zusammen krystallisiren. Bei künstlichen Krystallen ist dies Verhalten das erste dieser Art, bei den Mineralien ist es indessen eine sichere ausgemittelte Thatsache, denn wir haben Glimmerkrystalle, von denen der eine Theil eine, der andere zwei optische Achsen hat, und der eine ist, so scharf wie es die Beobachtungen zu ermitteln gestatten, die Fortsetzung des anderen.

Vergebens habe ich früher versucht, Krystalle von derselben Form, aber ganz verschiedener Natur, aufeinander krystallisiren zu lassen, z. B. Alaun auf Magneteisenstein. Vor einigen Jahren sah ich bei Herrn v. Senarmont Krystalle von salpetersaurem Natron auf Kalkspath so krystallisirt, dass die Flächen des letzteren denen des ersteren entsprachen. Es ist mir späterhin oft gelungen, in dem einen Kalkspath, welchen ich von jeder Spur von fremder Substanz durch Alkali und Säuren reinigte und in eine gesättigte Auflösung von salpetersaurem Natron legte, diese Erscheinung zu wiederholen.

Als ich versuchte, umgekehrt wie beim Kalisalze, durch einen Zusatz von einer geringen Menge des Kalisalzes zu dem Natronsalze,

eine Veränderung der Krystallformen desselben zu bewirken, erhielt ich gut ausgebildete Tetraëder mit den sekundären Flächen desselben. Setzte ich zu 5 Theilen des oxalsauren Chromoxydnatrons 1 Theil oxalsaures Chromoxydkali, so erhielt ich nur Tetraëder, dasselbe fand sogar statt, wenn ich auf 10 Theile des Natronsalzes 1 Theil des Kalisalzes nahm. Man erhält diese Krystalle zuweilen als letzten Anschuss des Natrondoppelsalzes; sie rühren wahrscheinlich davon her, dass das Natrondoppelsalz mit Chromoxydhydrat bereitet war, welches aus Chromalaun dargestellt und nicht vollständig ausgewaschen worden war. Krystalle, welche auf diese Weise erhalten wurden, mussten die geringste Menge Kali enthalten; sie betrug $3\frac{1}{2}$ pCt., und es verhält sich der Sauerstoff des Kalis zu dem des Natrons wie 1 : 8; sie enthalten 9 Atome Wasser. Rammelsberg, der diese Tetraëder auf diese Weise erhielt, fand dasselbe Wasserverhältniss.

Tetraëder erhielt ich gleichfalls, als ich gleiche Theile oxalsaures Thonerdenatron und Thonerdekali in Wasser löste und krystallisiren liess; ungefähr $\frac{1}{3}$ der Krystalle, welche man erhält, bestehen aus Tetraëdern, die anderen $\frac{2}{3}$ aus Krystallen des Kalisalzes. In den Tetraëdern verhält sich der Sauerstoff des Kalis zum Sauerstoff des Natrons wie 1 : 4. Die Krystalle verändern sich nicht an der Luft, sind durchsichtig; eine dünne Platte, welche daraus geschliffen wurde, zeigte im polarisirten Lichte Farben, sie wirken also wie andere Tetraëder drehend auf die Polarisationsebene; die Werthe dieser Drehung konnten wegen der Kleinheit derselben nicht bestimmt werden.

Da Kali und Natron isomorph und wahrscheinlich beide dimorph sind, so können sie sich in krystallisirten Verbindungen ersetzen und darin in sehr verschiedenen Verhältnissen zueinander vorkommen, wie dies auch bei Mineralien, besonders beim Feldspath, vorkommt, welcher auf 1 Atom Kali sogar mehr als 1 Atom Natron enthalten kann, ohne seine Form zu ändern; so enthält das schwefelsaure Kali, wenn es aus einer Lösung des schwefelsauren Natrons herauskrystallisirt, nach Rose ungleiche Mengen von schwefelsaurem Natron, welches bewirkt, dass das rhombische Prisma ein reguläres sechsseitiges wird, welches aber auch bei diesem (nach Senarmonts Beobachtung auch beim chromsauren Kali) durch Beimengungen in der Lösung desselben hervorgebracht werden kann.

91.

Bemerkungen
zu „Ueber die vulkanischen Erscheinungen in der Eifel“.

Abhandl. d. Königl. Akad. d. Wissensch., Berlin 1865.

Es war nicht ausführbar, das angegebene von der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin veröffentlichte Werk des grösseren Umfanges und der nicht im Besitze des Herausgebers befindlichen, dazu gehörigen Karten wegen wiederzugeben. Es folgen deshalb hier nur wenige Worte, mit welchen bei der Veröffentlichung des Werkes Herr Prof. Roth dasselbe einleitet.

Mitscherlich hatte die Absicht, die Vulkane Mitteldeutschlands zu bearbeiten und daran eine Uebersicht der gesammten vulkanischen Erscheinungen zu knüpfen. Er hat zu diesem Zwecke den Kammerbühl und den Eisenbühl in Böhmen, das Gebiet des Laacher Sees viele Male besucht, Modelle und Photographien, Karten und Reliefs angefertigt und anfertigen lassen, Analysen angestellt und anstellen lassen, Aufsätze begonnen und Notizen gesammelt, endlich der Vergleichung wegen die sächsischen und böhmischen Basalte, die Rhön, das Siebengebirge, den Westerwald, den Kaiserstuhl, Vesuv und Aetna, Vultur und Lipari, Albaner-Gebirge und Toskana, Auvergne, Velay und Vivarais in seinen Bereich gezogen und mir oft vergönnt, an diesen seinen Reisen theilzunehmen, aber von allen diesen Unternehmungen ist bis zu einem gewissen Abschluss, der eine Veröffentlichung möglich macht, nur die Arbeit „Ueber die vulkanischen Erscheinungen in der Eifel“ gediehen, die den Ausgangspunkt seiner vulkanischen Studien bildete. Als Anhang konnten die Versuche über die Bildung der Schlacken und Bimsteine und Beobachtungen über Lagerungsverhältnisse der Bimsteine hinzugefügt werden.

In der Reinschrift der drei in den Gesammtsitzungen der Akademie am 22. November 1849, 4. Mai 1854, 15. April 1858 von Mitscherlich gehaltenen Vorträge fand sich der Platz angedeutet für die noch nöthigen Zusätze, welche sich aus dem reichhaltigen, von der Familie des Verstorbenen mit dankenswerther Bereitwilligkeit zur Durchsicht überlassenen, schriftlichen Nachlasse leicht ergänzen liessen. Meine an einzelnen Stellen eingeschobenen Anschauungen habe ich, da ich für diese die Verantwortlichkeit allein trage, durch eckige Klammern [] ausgezeichnet. Ob ich in dem, was ich aus Mitscherlichs Notizen eingefügt, immer die letzte Auffassung Mitscherlichs mitgetheilt habe, wage ich nicht zu entscheiden, da den Aufzeichnungen die Datirung vollständig mangelt, aber ich habe mit allen Mitteln versucht, die letzte Auffassung, welche oft von den früheren bedeutend abweicht, zu finden und zu geben.

Die Karten, welche die Abhandlung über die vulkanischen Erscheinungen der Eifel begleiten, fand ich vollständig druckfertig vor, so weit es die topographische Unterlage betrifft, und es ist daher an dieser nichts geändert worden. Bei dreien dieser Karten ist der — so viel ich weiss — erste grössere Versuch gemacht, in der von Chauvin angegebenen Weise äquidistante Horizontalen mit einem Tuschton zu verbinden. Eine in dieser Weise ausgeführte geo-

gnostische Karte ist bis jetzt nicht vorhanden. Wo es nöthig sein wird, noch mehr Farben anzuwenden als in dem vorliegenden Falle, darf man auf sehr erhebliche Schwierigkeiten bei der technischen Ausführung rechnen.

Ueber die Arbeiten Mitscherlichs über die Eifel spricht sich Humboldt wie folgt aus:

Meine ewigen Bewegungen nach Potsdam, Babelsberg und Tegel, wo ein Theil meiner Familie aus Schlesien zurückgekommen ist, haben mich, verehrter Freund, gehindert, Ihnen meinen wärmsten Dank für die schönen acht Blätter über die Eifel darzubringen. Ihre chemisch-geognostischen scharfsinnigen Entwickelungen über das, was Dämpfe gewirkt und nicht gewirkt haben, waren sehr belehrend für mich, und Ihre feinen und neuen Beobachtungen über die Bildung der Olivinbomben und deren Krusten habe ich in der Korrektur meiner Bogen allerdings noch zur rechten Zeit benutzen können. Es bleibt mir noch immer die Hoffnung, einmal die Früchte so vieljähriger lokaler Untersuchungen ganz erscheinen zu sehen. Mein Gesundheitszustand ist der ewigen Erkältungen wegen, selbst wenn ich oft sechs Tage nicht an die Luft komme, so unerfreulich als die Aussicht in die nahe politische Zukunft gewesen. Arbeitsamkeit verscheucht nicht die betrübenden Erwartungen von Geisterknechtschaft, Unehre im Ausland und innerem gar nicht gedämpften Familienzwiste in den höchsten Regionen. Ein Freund dessen man sich rühmen darf, ein Freund wie Sie, ist ein milderndes Element. Ich muss allerdings übermorgen, Sonnabend um 2 Uhr, zum König nach Sanssouci, aber die Zeit ist elastisch. Ich wünschte um 12 Uhr Sonnabend von der Erlaubniss, die Sie mir ertheilt, Sie besuchen zu dürfen und (mit Ihnen) Ihren Gerolstein ersteigen zu können, Gebrauch zu machen. Sie werden mir dann auch sagen, wie man sich die Existenz des Wassers und der Kohlensäure brausenerregender Kalkerde in Basalt denken soll, durch Druck? Hat künstliches Glas wohl auch Wasser? Dazu das Aufblähen so vieler Varietäten des Obsidians.....

92.

Ueber die Metamorphie der Gesteine

durch erhöhte Temperatur.

Abhandl. d. Königl. Akad. d. Wissensch., Berlin 1865.

Die mit dem Namen Metamorphismus (Metamorphie) der Gesteine bezeichneten Erscheinungen, bei welchen geschichtetes Gebirge durch eine feuerflüssige Masse auf mehr oder weniger weite Entfernung erhitzt und bei hoher Temperatur verändert worden ist, und zwar meist ohne flüssig zu werden, ohne Veränderung der Schichtung und, ohne dass zur Gebirgsmasse etwas hinzukommt oder mit Ausnahme von Wasser und Kohlensäure etwas entfernt wird, — diese Erscheinungen sind ebenso interessant für den Chemiker als für den Geologen.

Als man auf diese Erscheinungen, z. B. um die Bildung geschichteter Urgebirgsmassen (wie die des Gneusses) für eine Ausdehnung von Hunderten bis zu Tausenden Quadratmeilen zu erklären, Hypothesen baute, die mit den bekannten und sicher ermittelten geologischen, chemischen und physikalischen Thatsachen sich nicht in Uebereinstimmung bringen lassen, wurden die Erscheinungen des Metamorphismus selbst bezweifelt, die aus ihnen gezogenen Folgerungen verworfen und andere Erklärungen versucht.

Selbst Keilhau, welcher die grossartigsten und klarsten zu dieser Klasse gehörenden Erscheinungen gesehen, beobachtet, mit grossem Fleiss und grosser Ausdauer studirt hat, verwirft die Annahme von der Umänderung der geschichteten Gebirgsmassen durch heisse plutonische. Ich habe versucht, mir durch eigene Anschauung eine Vorstellung von diesen Erscheinungen zu verschaffen, und will der Akademie die Thatsachen vorlegen, welche mir die klarsten und am meisten entscheidenden zu sein scheinen.

Die Silurformation bei Christiania besteht aus drei Abtheilungen. Zu unterst lagern Alaunschiefer mit grossen Kalksteinellipsoïden, selten mit Kalkbänken, darüber folgen schwarze Schiefer mit mächtigen Bänken von hellgefärbten Orthokeratitenkalk, und endlich Kalkbänke, Mergel und Schiefer, welche durch Crinoïden und Korallen u. s. w. charakterisirt sind. Dieses Silur bildet nach Kjerulf mannigfaltige Faltungen, ähnlich denen des rheinischen Schiefergebirges. Es wird von Graniten und von Porphyren, von feurig flüssigen Gebilden in so grossem Maassstabe durchbrochen, dass mehr als die Hälfte verschwunden ist und das Zurückgebliebene zum grössten Theil wie ein breiter Saum die Granit- und Porphyrmassen umgiebt, welche ausserdem in kleineren Partien vielfache Durchbrüche bilden. Das geschichtete Gebirge hat dabei in der Regel in seiner Schichtung und Lage keine Veränderung erfahren, so dass der Raum, welchen der verschwundene Theil einnahm, durch plutonische Gesteine ausgefüllt ist. Dies bewog Keilhau zu der Annahme, die von dem plutonischen und sedimentären Gebirge jetzt eingenommene Gegend habe nur aus dem geschichteten Gebirge bestanden, von welchem ein Theil auf unbekannte Weise in Granit und Porphyr sich umänderte. Diese Hypothese zeigt auf jeden Fall, dass Keilhau sich überzeugt hatte, was er auch an sehr vielen Stellen hervorhebt, dass das Silur in seiner Lage keine Veränderung erlitten habe. Wo es in Berührung ist mit den plutonischen Gesteinen, zeigt es eine ganz andere Beschaffenheit als in einiger Entfernung vom Kontakt.

Zwei Stücke,*) die ich vom Paradiisbakken bei Gjellebaek mitgebracht habe, zeigen diese Veränderungen auf eine sehr klare Weise.

*) Sie befinden sich jetzt (1864) im Königl. Mineralogischen Kabinet zu Berlin.

Sie bestehen aus Schichten von Marmor, wechselnd mit harten Schiefern. Der Marmor hat an dem einen Stück ungefähr das Korn des parischen Marmors, an dem anderen Stück ist der eine Theil der Marmorschicht dichter, der übrige gröber krystallinisch. In dem dichteren Theile liegen Säulenglieder eines silurischen Crinoids mit deutlich gestrahlter Gelenkfläche. Zwischen dem Schiefer und dem Kalk liegt sehr gut ausgebildeter Granat, an einer anderen Stelle desselben Stückes Hornblende mit Granaten gemengt; an einigen Stellen zwischen beiden und in den kleinen Kluftflächen des harten Schiefers haben sich einzelne Krystalle von Schwefelkies bis zu zwei Linien Seite ausgesondert, und ausserdem finden sich kleine Krystalle von Blende. Die Schiefer sind so hart, dass sie das Glas ritzen. Weiter ab von der Grenze des Granites findet sich dieselbe geschichtete Gebirgsart, aber der Schiefer ist weich, schwarz und enthält Schwefelkies in so feiner Zertheilung, wie er bei dem Alaunschiefer und der Alaunerde vorkommt. Der Kalkstein ist dicht, enthält aber dieselben Crinoïdenglieder wie der umgeänderte. Es kann gar keinem Zweifel unterliegen, dass durch die Einwirkung des plutonischen die Umänderung des geschichteten Gesteines bewirkt worden ist; sie wiederholt sich allenthalben an der viele Meilen langen Grenze zwischen dem plutonischen und dem geschichteten Gestein, und zwar findet ein allmählicher Uebergang statt von den unveränderten Schiefern in die veränderten. Die Erstreckung, auf welche die Umänderung eintrat, ist sehr verschieden. Die höchste Entfernung, bis zu welcher man umgeänderte Schiefer antrifft, beträgt nach den Beobachtungen von Keilhau $\frac{1}{5}$ Meile von der Grenze der plutonischen Gesteine. Da diese aber an vielen Stellen unterhalb der wahrscheinlich nicht sehr dicken Schieferdecke sich befinden — in der That hat sich bei einigen Gruben und Erzschürfen nur sehr geringe Mächtigkeit ergeben —, so ist die Entfernung, bis auf welche heisse plutonische Gesteine eine Umänderung bewirkt haben, gewiss viel geringer als $\frac{1}{5}$ Meile. Je geringer die Masse des plutonischen Gesteines, desto kleiner wird die Entfernung, bis zu welcher man umgeänderten Schiefer antrifft. Bei kleinen Massen, die ringsum von Schiefern umgeben sind, bilden die umgeänderten Schiefer nur schmale Ringe, wie z. B. am Sölvsberg und dem Buhammeren. Zuweilen findet man auch ganz nahe der Granit- und Syenitgrenze milde Schiefer, es sind jedoch Alaunschiefer. Zuweilen ist in einer Schieferschicht die Umänderung weiter fortgeschritten als in der zunächst liegenden, darüber oder darunter befindlichen. Unstreitig rührt dieses abweichende Verhalten von der ungleichen Zusammensetzung der einzelnen Schichten her; die Bestandtheile der nicht umgeänderten Schichten hätten, um neue Verbindungen einzugehen, einer höheren Temperatur bedurft. Im Mühlen-

thal bei Elbingerode kommt ein Granitgang im Thonschiefer vor, welcher letztere durch den Granit nicht im Mindesten verändert ist; ein Versuch mit dem Löthrohr zeigt jedoch, dass dieser Thonschiefer viel schwerer schmelzbar ist als der ihn berührende Granit. In den Schiefern, die an den Granit- oder Syenitgrenzen nicht hart geworden sind, bemerkt man stets Chiastolith, ein Beweis von der Einwirkung der heissen plutonischen Masse auf den Schiefer. Ueberall, wo das Silur des Christianiabeckens mit dem plutonischen Gestein in Berührung gekommen ist, haben nach Keilhaus Untersuchungen Umänderungen in den Schiefern stattgefunden.

Die Annahme, dass Schichten von der Dicke einer fünftel Meile durch feurig flüssige Granit- oder Syenitmassen erhitzt werden konnten bis zu der Temperatur, welche zur Umänderung des dichten Kalkes in körnigen nothwendig ist und die nicht höher zu sein braucht als die der flüssigen Lava des Vesuvs, ist keine gewagte, sondern eine sehr wahrscheinliche, da die Zeitdauer der Berührung eine ganz unbestimmbar lange war.

Verfolgt man nach Keilhaus Beschreibung die metallischen Lagerstätten im Silurbecken von Christiania, so findet man an sehr vielen Punkten auf der Grenze zwischen den Schiefern und dem plutonischen Gesteine Gruben und Schürfe auf Kupferkies, auf Bleiglanz, auf Magneteisen und andere Erze. Diese Erze kommen nicht in Lagern oder Gängen, sondern in Anhäufungen, Stöcken von verschiedener Form vor. Es sind unstreitig Ausscheidungen, welche, auf ähnliche Weise wie in dem oben erwähnten Handstück der Schwefelkies und die Blende nur in grösserem Maassstabe aus den Schiefern, in denen sie in fein vertheiltem Zustand enthalten waren, durch Ausseigerung sich gebildet haben. In Röraas werden Kiese, welche 2 pCt. Kupfer enthalten, in faustgrossen Stücken geröstet; wenn nach zwei Monaten die Röstung vollendet ist, hat sich das Kupfer als Schwefelkupfer mit Schwefeleisen in die Mitte der Stücke hineingezogen.*) Bleierze bei Namur, welche in Haufen geröstet werden, zeigen eine ähnliche Erscheinung, indem das Bleierz sich in die Mitte des Haufens zieht.

Nach den Untersuchungen von Kjerulf weicht die Zusammensetzung der weichen Schiefer nicht wesentlich von der Zusammensetzung der harten Schiefer ab, so dass also weder Kieselsäure noch andere Bestandtheile hinzugekommen sind. Kjerulf (Christiania-Silurbecken S. 34 und 35) fand nach Abzug des Glühverlustes

*) Vergl. Werther, Ueber das Rösten der Kupfererze in Agordo, J. pr. Chem. 1853, Bd. 58, 321.

	in gewöhnlichem Schiefer	in hartem Schiefer
$\ddot{Si}$	60,47	59,60
$\ddot{Al}$	17,66	17,29
$\dot{Fe}$	9,36	8,67
$\dot{Ca}$	3,96	4,15
$\dot{Mg}$	3,90	4,69
$\dot{K}$	3,82	3,41
$\dot{Na}$	0,83	2,19
	100,00	100,00

Kommt zu den Bestandtheilen eines solchen Schiefers Kalkerde hinzu, so verbindet sich der grösste Theil derselben zu Granat, welcher oft einige Zoll mächtige Lagen in dem Kieselkalk und den Kalkschichten bildet, auch Spalten ausfüllt, jedoch selten gangförmig vorkommt. Der Granat bildet auch isolirte Nieren, welche, wenn sie in den harten Schiefern liegen, aus den vor der Umänderung im Schiefer enthaltenen Kalknieren entstanden sind. Auch Epidot kommt darin auf ähnliche Weise in Nieren vor, wenn nämlich die zur Granitbildung nöthige Menge Kalkerde nicht vorhanden war. Enthielt der Schiefer keinen Kalk, so hat keine Granatbildung stattgefunden; bei wenig Kalk entstanden nur dünne Lagen und andere Aussonderungen von dichtem Epidot (Keilhaus Beobachtungen S. 70). Wo mächtige Lager oder grosse Nieren von Kalkstein vorhanden waren, haben sich daraus grössere Massen von krystallinischem Kalkstein, von Marmor, gebildet.

Fast ebenso klar wie in der Gegend von Christiania erkennt man in der Kalkformation des Kaiserstuhls einen durch Hitze umgeänderten Kalkstein. Die Kalkformation ist ungefähr $\frac{3}{8}$ Meile lang, weniger als $\frac{1}{4}$ Meile breit und ringsum von einer grossen Doleritmasse umgeben, welche nur nach Osten hin durch Löss verdeckt wird.

Der Dolerit durchdringt den Kalk auf die mannigfaltigste Weise. An vielen Stellen bildet er Spaltausfüllungen, Gänge, an anderen Stellen mehr oder weniger massige Formen. So ragt bei Schelingen eine grosse Kuppe aus dem Kalkstein hervor; in einigen Steinbrüchen und auch ausserhalb derselben erscheint der Dolerit in Stöcken, welche ringsum von Kalk umgeben sind. Nördlich von Schelingen kommen Kalkmassen ringsum von Dolerit umgeben vor. Am südwestlichen Rande beobachtet man Trachytgänge, die an anderen Orten den Dolerit durchsetzen. Der Trachytgang im Steinbruch am Badberge ist reich an Leucit. Dolerit und Kalkstein haben sich aber nicht miteinander gemengt, sondern zeigen stets scharfe Grenzen gegeneinander. In der Mitte ist das Kalksteingebirge ganz mit Rasen bedeckt; wo aber ein Fels hervorragt,

besteht er aus krystallinischem Kalk. Nur am östlichsten Rande kommt ein dünn geschichteter Mergelschiefer vor, welcher zur Molasseformation zu gehören scheint und unverändert geblieben ist, ein wenig weiter entfernt hat er sich in harte Schiefer umgewandelt, indem Kohlensäure fortgegangen ist. Den Kalkstein selbst habe ich nirgend unverändert gefunden, Schill dagegen hat auf der Mitte der Höhe der Kalkberge einen dunkelrauchgrauen Kalkstein beobachtet. Nirgend ist eine Spur von Versteinerungen beobachtet worden, es lässt sich daher nicht entscheiden, ob er zur Molasse- oder zur Juraformation, und zwar zum Haupt- oder Eisenoolith gehört hat. Das Letztere ist das Wahrscheinlichste. Am südlichen Rande kann man in den Steinbrüchen Schichtung nur mit Mühe, am nördlichen Rande in den Brüchen oberhalb Schelingen eine recht deutliche Schichtung beobachten. Auch zeigt etwas oberhalb des harten Schiefers der körnige Kalkstein ausgezeichnete Schichtung, welche durch beigemengten, in dünnen Lagen vorkommenden Sand und Thon bewirkt wird.

Glimmer findet sich fast überall in diesem Kalkstein, und zwar Magnesiaglimmer. In dem Steinbruch unterhalb Vogtsburg habe ich ein dünnes Lager von diesem Glimmer beobachtet, welches dieselbe Richtung hat wie die hier fast ganz horizontalen Schichten. Die Glimmerblättchen stehen perpendikulär gegen die Wandungen des Lagers; höchst wahrscheinlich ist der Glimmer aus einem Gestein, welches nahe die Zusammensetzung des Glimmers hatte, durch Erhitzen entstanden. An der südlichen Seite findet sich im Kalkstein ausser dem Glimmer noch Magnet- und Titaneisen, an einer Stelle auch Perowskit. An der nördlichen Seite bildet das Magneteisen dünne Schichten, welche durch stärkere Schichten krystallinischen Kalkes voneinander getrennt sind. Man kann diese am deutlichsten in dem zweiten Steinbruch östlich von Schelingen beobachten. Wahrscheinlich rührt das Magneteisen von dünnen Schichten von kohlensaurem Eisenoxydul oder von Eisenoxyd her. Die Form der kleinen Magneteisenkörner ist recht gut zu erkennen.

Merian entschied sich zuerst für die metamorphe Bildung dieses kleinen Gebirges, und nachher ist sie mit der grössten Bestimmtheit von Herrn Dr. Schill in seiner Beschreibung des Kaiserstuhls nachgewiesen worden. —

In sehr vielen Fällen haben Basalt, Dolerit und ähnliche Gesteine durch ihre Einwirkung auf andere Gesteine bei Berührung und selbst bei Einhüllungen keine Erscheinungen von besonderem Interesse für die Metamorphie hervorgebracht. Granit, Gneuss, Thonschiefer, Grauwacke u. s. w. haben dadurch entweder keine Veränderung erlitten oder sind halb geschmolzen. Thonschiefer und Grauwacke finden sich häufig rothgebrannt und an den Rändern blasig, bisweilen haben sie einen

glasigen Ueberzug erhalten, ohne Spur von Krystallisation, zuweilen sind sie zu bimsteinähnlichen Massen aufgequollen wie bei Boos, Uelmen und vielen anderen Orten der Eifel. Nie zeigt sich dort eine Bildung von Chiastolith oder etwas Aehnliches. Bei den Durchbrüchen der Vulkane durch den Kalkstein und Dolomit der Eifel sind diese nicht verändert worden, selbst nicht einmal die herausgeworfenen Stücke, noch weniger haben sich neue Mineralien an den Rändern der eingeschlossenen Kalk- und Dolomitstücke gebildet. Häufig durchsetzen Basaltgänge die Kalksteine, z. B. den Muschelkalk bei Cassel, ohne dass sie eine Veränderung erlitten haben; durch Basalt zu Marmor umgeänderte Kalksteine sind sehr selten und z. B. vom Divisberg bei Belfast bekannt. Nur im Vesuv findet man eine grosse Anzahl höchst wichtiger und interessanter Produkte, und zwar vorzugsweise in den losen Anhäufungen der nördlichen Wand des Fosso grande, ausserdem aber auch in ähnlichen Einschnitten. Unter diesen Produkten kommen unveränderte dichte blaue und weisse Kalke vor, von denen einige durch besonders schöne Farben ausgezeichnete zu Schmuckgegenständen verarbeitet werden; sie gleichen den dichten geschichteten Kalken des benachbarten Apennins. Neben den unveränderten Kalken finden sich eckige Stücke, in welchen der dichte Kalk bei deutlicher Schichtung in krystallinischen Kalk umgeändert ist. Ferner beobachtet man kugelförmige Stücke von verschiedener Grösse. An einem aus Dolomit bestehenden Exemplar, dessen Durchmesser 5 Zoll beträgt, ist die äussere Partie ringsum in krystallinische Masse umgeändert, während das Innere einen erdigen Bruch zeigt. Bei einem anderen Stücke ist die Umänderung weiter fortgeschritten.

Aus diesen von dem Vulkan ausgeworfenen Kalkmassen folgt, dass der kohlensaure Kalk bei der Temperatur, bei welcher er aus dem dichten oder erdigen Zustand in den krystallinischen überging, nicht geschmolzen, sondern nur zusammengesintert ist, denn sonst könnte er die Kugel nicht als Rinde von gleichmässiger Dicke umgeben, sondern hätte abfliessen müssen. Ferner folgt daraus, dass durch Hitze der dichte Kalkstein in körnigen übergehen kann, ohne Kohlensäure zu verlieren.

Unter den Auswürflingen des Fosso grande finden sich auch Bruchstücke von demselben Macigno, der im benachbarten Apennin vorkommt. Der Macigno, der Kalkstein, die Trachyte, welche sich im Fosso grande und zwar mit eingebettetem Kalkstein finden, endlich die Lava des Vesuvs haben durch Einwirkung aufeinander eine grosse Anzahl von Mineralien gebildet, auf die ich später zurückkommen werde, da viele derselben in den metamorphen Gesteinen sich finden.

Da aus den angeführten Thatsachen mit Bestimmtheit folgt, dass die harten Schiefer, der körnige Marmor, die Granatlagen aus dem

weichen Schiefer und dem dichten Kalkstein durch Hitze sich gebildet haben, so bleibt nur noch die schwierige Aufgabe zu beantworten, wie die Schichten dieser Gesteine, welche häufig in Bänken von grosser Mächtigkeit vorkommen, in ihrer Lage geblieben sind, ferner wie in dem Marmor das Magneteisen in vielen, häufig nicht zusammenhängenden Schichten übereinander und durch Kalksteinschichten getrennt bei der grossen Verschiedenheit des spezifischen Gewichts der beiden Substanzen in dieser Lage beharren konnte.

Aus diesem Verhalten selbst kann man nur folgern: weder der Kalk noch die Schiefer wurden bis zum Flüssigwerden erhitzt, ja sie wurden nicht einmal so weich, dass darin ein so schwerer Körper wie das Magneteisen untersinken konnte. Für diesen Gesichtspunkt hat Durocher in seiner Abhandlung über den Metamorphismus mehrere günstige Belege angeführt.

Unter den Thatsachen, welche ich von einer solchen Umänderung beobachtet und bekannt gemacht habe, ist die Umänderung der Krystalle des geschmolzenen Schwefels unstreitig die lehrreichste und für dieses Verhältniss entscheidend. In Berührung mit Schwefelkohlenstoff werden die prismatischen Krystalle des Schwefels sogleich krystallinisch körnig ohne zu zerfallen und bestehen dann aus einer grossen Anzahl gut erkennbarer Krystalle, welche Rhombenoktaëder sind. Dasselbe findet, aber weniger vollkommen, statt durch Schütteln oder durch ruhiges Liegen während einiger Tage; in den beiden letzteren Fällen sind die Krystalle der Rhombenoktaëder nicht so gut ausgebildet.

Bei der Metamorphie der Gesteine begünstigt die hohe Temperatur den Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand. Welche Temperatur jedoch dazu nothwendig ist, habe ich noch nicht direkt oder indirekt ermitteln können. Zusammengedrückte Kreide änderte sich, zwei Stunden bei der Temperatur erhalten, wobei eben Kohlensäure sich entwickelt, noch nicht um, war aber schon etwas zusammenhängend. Zeit und Temperatur sind unstreitig die beiden Bedingungen der Umänderung. Bei der gewöhnlichen und selbst bei einer bis zu 100° reichenden Temperatur findet diese Umänderung auch in den längsten Zeiträumen nicht statt, wie es die dichten Kalksteine zeigen und besonders diejenigen, durch welche die Wasserdämpfe in Toskana strömen. Bei Gjellebaek ist die Temperatur nicht höher gewesen als die, bei welcher Schwefelkies sich zerlegt.

Ergiebt sich diese Ansicht als die wahre, so kann man sie auch auf die Bildung des Urgebirges anwenden. Danach würde es aus dem flüssigen Zustand in den zähen (Feldspath, Glimmer und besonders Quarz lassen sich vor dem Sauerstoffgebläse zu den dünnsten Fäden ausziehen) und dann in den glasigen Zustand übergegangen sein. Indem es bei

einer hohen Temperatur sehr lange Zeit in dem glasigen Zustand beharrte, würde sich der Feldspath, der Glimmer und der Quarz in Krystallen nebeneinander ausgeschieden haben. Dieselbe Erscheinung beobachtet man beim Krystallisiren des Glases und in den Obsidianen, z. B. von Lipari. Es ist ebenso wenig auffallend, dass das Urgebirge allenthalben krystallinisch geworden ist, als dass die grössten Schwefelmassen nach einigen Tagen sich umwandeln, und zwar findet dies beim Schwefel unter denselben Erscheinungen bei der gewöhnlichen Temperatur statt wie im Obsidian und im Glas bei erhöhter Temperatur, die Umänderung geht von einzelnen Punkten in der festen Masse aus.

93.

Ueber Bimstein- und Schlackenbildung.

Abhandl. d. Königl. Akad. d. Wissensch., Berlin 1865.

Die Bildung von Bimstein und Schlacken beruht darauf, dass die geschmolzenen Gesteine vor dem Festwerden in einen zähflüssigen Zustand übergehen. Ich habe eine Reihe von Versuchen über das Verhalten der verbreiteten Mineralien und mancher Gesteine in dieser Beziehung mit folgenden Resultaten angestellt.

Um grössere Mengen eines Minerales oder Gesteines in höherer Temperatur als bei der des Löthrohres zu untersuchen, verfährt man bei Anwendung des Knallgasgebläses oder des Leuchtgasgebläses oder sonst einer Flamme, deren Temperatur hoch genug ist, in folgender Weise. Den Gegenstand, welchen man erhitzen will, fasst man mit den Platinspitzen einer Pinzette und hält ihn so in die Flamme, dass ein Theil schmilzt, ohne dass die Platinspitzen schmelzen. Die schmelzende Stelle berührt man mit einem Platindraht, an welchem, wenn er hinreichend heiss geworden, die flüssige Stelle anklebt, öffnet dann die Pinzette und kann nun den Gegenstand vermittelst des Platindrahtes in den heissesten Theil der Flamme bringen, die Schmelzbarkeit und die Erscheinungen vor dem völligen Fliessen beobachten, namentlich ob er zuerst in den zähflüssigen Zustand übergeht. Man kann in diesem Falle, wenn man an die durch Schmelzung erhaltene Kugel einen zweiten Platindraht klebt, das Mineral zu den feinsten Fäden ausziehen. Will man die geschmolzene Masse weiter untersuchen, so zerschlägt man mit einem Hammer die Kugel, deren Bruchstücke sich leicht von dem Draht trennen.*)

*) Das Verhalten gegen Salzsäure ist bei den verbreiteten Mineralien im geschmolzenen Zustande verschieden. Feldspath und Oligoklas werden nicht zersetzt,

Geschmolzener Quarz und die Gläser von Orthoklas, Albit, Oligoklas, Anorthit, Leucit, Nephelin, Sodalith, Granat, Idokras gehen vor dem Festwerden in einen zähflüssigen Zustand über, so dass sie sich in Fäden ziehen lassen. Dagegen gehen Glimmer, Olivin und Hornblende fast sogleich aus dem dünnflüssigen Zustand in den festen über. Basaltischer Augit lässt sich, wenn auch nur schwierig, zu Fäden ziehen, aber kaum noch der leichtschmelzbare, dünnflüssige, viele Blasen entwickelnde Mejonit und der dünnflüssige Asbest. Die Eigenschaft, sich zu Fäden ziehen zu lassen, scheint mit dem Grade der Schmelzbarkeit nicht in Verbindung zu stehen, da unter anderen der dünnflüssige, relativ leicht schmelzbare Idokras und Granat sich weniger leicht in Fäden ziehen lassen als Nephelin, Oligoklas und Albit.

Die dünnflüssigen, leicht schmelzbaren Laven von Bertrich und vom Mosenberg lassen sich ebenso zu Fäden ziehen wie die schwerer schmelzbaren zähflüssigen Laven von Gerolstein und Dockweiler. Lava, unter dem Pflaster von Pompeji entnommen, schmolz ziemlich leicht und gab Fäden, ebenso die etwas leichter schmelzbare Lava des Granatello und die Vesuvlava vom Jahre 1822. Obsidian blähte sich stark auf und liess sich in diesem blasigen Zustand zu Fäden ausziehen. Wie die angeführten Mineralien verhalten sich die vulkanischen Gesteine (Trachyt, Domit, Basalt, Vesuvlava u. s. w.), sie gehen vor dem Festwerden in einen zähflüssigen*) Zustand über.

Strömt Gas oder Dampf durch eine Flüssigkeit, welche dünnflüssig ist wie Wasser oder Alkohol, so bilden sich keine Blasen oder sie platzen bald. Je dickflüssiger das Durchströmte ist, je zahlreicher und je beständiger sind die Blasen. Wird die Masse, während die Blasen hindurchsteigen, dickflüssig und endlich fest, so ist sie nach dem Erstarren porös. Bei grosser Menge der Blasen werden deren Wandungen nur sehr dünn sein; strömte der Dampf oder das Gas sehr schnell, und war die Masse in einem gewissen Grade zähflüssig, so werden die Wandungen zerrissen, und der fadige Bimstein entsteht.

dagegen vollständig Granat, Idokras, Epidot, Glimmer. Vulkanische Hornblende und Augit werden nur dann vollständig aufgeschlossen, wenn sie einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt gewesen sind. Damit sich Basalt vollständig nach dem Schmelzen in Salzsäure löse, muss man ihn längere Zeit im Schmelzen erhalten, der Augit löst sich dabei in der leichter schmelzbaren Grundmasse auf. Unterlässt man diese Vorsicht, so bleiben später die Augitkrystalle ungelöst zurück.

*) Steigt in dem nach einer Eruption entleerten Krater des Vesuvs allmählich Lava in die Höhe unter der gewöhnlichen Erscheinung kleiner und in ganz kurzen Pausen folgender Ausbrüche, so ist nach Covelli die Oberfläche der Lava nach dem Auswerfen konkav, wird dann horizontal, endlich konvex; nun erfolgt das Auswerfen, und die Oberfläche wird wieder konkav. Wäre die Lava dünnflüssiger, so würden die Dämpfe fortdauernd durch sie hindurchströmen.

Schieden sich aus der Gesteinmasse während des Durchströmens der Dämpfe Krystalle aus, so werden sie in die Hohlräume hineinragen, und Flächen, die man aus solchen Gesteinen aushaut, haben eine scharfe Oberfläche — Mühlsteine.

Es werden also Bimsteine*) und poröse Schlacken mit Krystallen und ohne dieselben entstehen, je nachdem die Ausscheidung von Krystallen in der dichten oder glasigen Grundmasse vor dem Durchströmen der Dämpfe begonnen hatte oder nicht. Da die dünnwandigen Hohlräume im Bimstein mit Luft gefüllt sind, so erscheint der Bimstein weiss, wenn auch die geschmolzene Masse, aus welcher er entstand und zu welcher er sich wieder zusammenschmelzen lässt, gefärbt ist; ähnlich wie grünes Glas ein weisses Pulver giebt.

Die dunkeln Gesteine, wie Basalt u. s. w., müssen dunklere Schlacken liefern als die hellgefärbten, wie Trachyt u. s. w. Bei den Gesteinen, welche Bimsteine und Schlacken liefern, lassen sich überall Uebergänge von der porösen Lava in Schlacken und Bimsteine nachweisen; in allen diesen Bildungen können Krystalle von ganz derselben Beschaffenheit auftreten. Sehr schön kann man die allmählichen Uebergänge bei den herausgeworfenen Trachyten und den Bimsteinen**) des Laacher See-Gebietes verfolgen.

*) Von erstarrten und dann wieder geschmolzenen Gesteinen gilt dasselbe wie von erstarrenden. Auf diese Weise können aus Obsidianen, Trachyten u. s. w. Bimsteine und poröse Schlacken entstehen, und in diesen können Krystalle vorhanden sein, wenn sie in den umgeschmolzenen Gesteinen ausgeschieden vorhanden, aber wegen nicht zureichender Temperatur der Einschmelzung entgingen, oder wenn die Ausscheidung von Krystallen vor dem Durchströmen der Dämpfe begonnen hatte. Wo der Bimstein von Pompeji in seinen Hohlräumen Kalkstückchen zeigt, ist er durch Umschmelzen eines kalkhaltigen Konglomerates oder Tuffes der Somma entstanden.

**) Herr Lasch fand in einem Bimstein (I.) vom Laacher See, aus dem die Hauynkrystalle gut, die Sanidine nicht gut auszulesen waren, nach Abzug von 3,99 pCt. krystallinischem Feldspath, welcher in Salzsäure von 1,195 spezifischem Gewicht bei 15° C. sich nicht löste, und in einem zersetzten hellgelbbraunen Bimstein von Plaidt (II.), der sich in Salzsäure von 1,200 spezifischem Gewicht bei 5° C. bis auf 2,47 pCt. krystallinische Bruchstücke und in Kalilauge unlösliche Kieselsäure löste, folgende Bestandtheile:

	I.			II.		
$\ddot{\text{Si}}$	55,31	mit O 29,50		47,72	mit O 25,45	
$\dddot{\overline{\text{Al}}}$	19,82	9,25	9,98	18,22	8,51	9,74
$\dddot{\overline{\text{Fe}}}$	2,44	0,73		4,11	1,23	
$\dot{\text{Mn}}$	0,47	0,11	3,74	—	—	
$\dot{\text{Mg}}$	0,09	0,04		0,13	0,05	2,95
$\dot{\text{Ca}}$	2,13	0,61		5,62	1,61	
$\dot{\text{Na}}$	1,32	0,34		1,42	0,37	
$\dot{\text{K}}$	15,56	2,64		5,43	0,92	
Glühverlust	2,67			16,35		
	99,81			99,00		

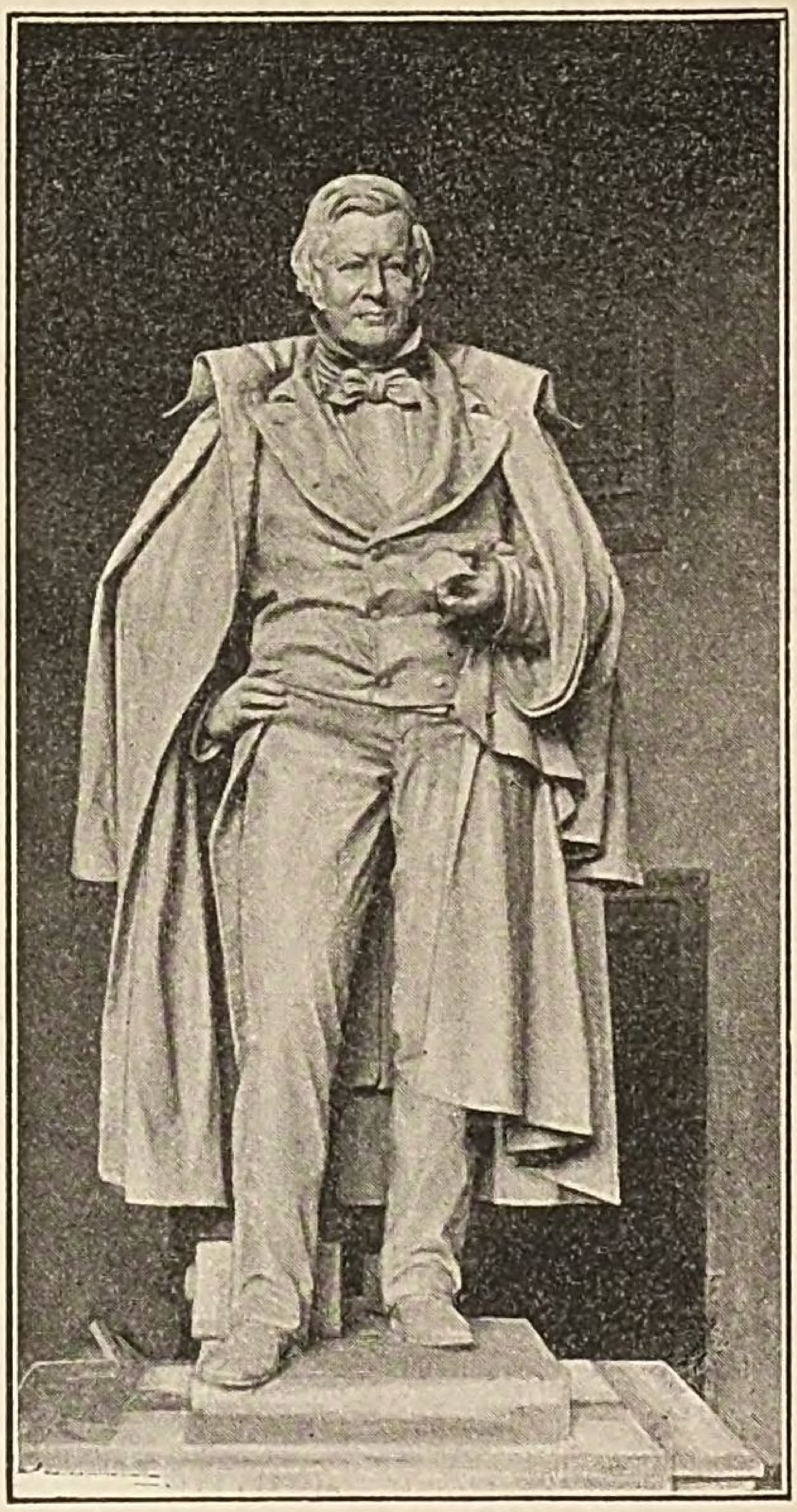
Die Bimsteinauswürfe des Laacher Sees und die der phlegräischen Felder sind in Europa die grossartigste Erscheinung dieser Art. In der Nähe von Marburg finden sich an mehreren Stellen Schichten von Bimstein, und zwar bis zu $\frac{1}{4}$ bis 1 Fuss Mächtigkeit, die von Fr. R. Schäffer (die Bimsteinkörner bei Marburg in Hessen und deren Abstammung aus Vulkanen der Eifel, Marburg 1851) beschrieben sind. Ich habe diese Bimsteinlager nicht selbst besucht, aber von Herrn Professor Hessel Stücke daraus bekommen, welche dieselben Mineralien und diese auf dieselbe Weise enthalten wie die Bimsteine des Krufter Ofens beim Laacher See. Auch kann man von Marburg bis zum Laacher See, wie dies von Herrn v. Dechen geschehen ist, zwar mit Unterbrechung, aber manchmal an den einzelnen Stellen in nicht unbedeutender Ausdehnung denselben Bimstein nachweisen. Durch Wind und Wasser sind diese Auswürflinge an einzelnen Stellen mehr oder weniger angehäuft worden. Die untere starke Zusammenschlämmung solcher Auswürflinge ist der Duckstein des Brohler Thales. Er besteht aus Bimstein und bimsteinähnlichen Gesteinen, welche auf die benachbarten Berge niederfielen und durch Wasser in das Brohl-Thal hinabgeschlämmt wurden. In diesem Thale entstand dadurch eine Aufstauung bis zu der Höhe, bis zu welcher wir den Trass darin antreffen. Auf der Ebene von Plaidt, wo keine Aufstauung stattfinden konnte, hat sich der Trass über die grössere Fläche in einem gleichen und weniger mächtigen Lager verbreitet. Eine sehr grossartige Thalausfüllung von vulkanischem Tuff, welcher als Gestein nicht wesentlich vom Trass verschieden und ebenfalls aus Bimstein gebildet ist, findet man bei Avellino, östlich von Neapel.

Bei den Ausbrüchen der phlegräischen Felder wurden die Bimsteine in noch viel grösserem Maassstabe als bei den Ausbrüchen der Laacher Gegend verbreitet, und zwar in solcher Menge, dass wir, Herr Ewald und ich, beim Besuch des Monte Vergine in der Nähe von Avellino an dem von Neapel abgekehrten Abhang des Berges in der losen Bimsteinbedeckung hinuntergleiten konnten, wie man es beim Hinuntersteigen vom Vesuv in der Asche zu thun pflegt.

Während der vulkanische Tuff um den Vesuv, an den Küsten von Sorrent u. s. w., seine jetzige Lage durch das Meer erhalten hat, kann er in das Thal von Avellino (da dieses von der Ebene, worin der Vesuv und die phlegräischen Felder liegen, durch einen Bergrücken getrennt ist) aus jener Ebene durch Meerwasser nicht gelangt sein. Nur indem durch Bimsteinauswürfe das Gebiet dieser Thäler überschüttet war, kann atmosphärisches Wasser und Aufstauung die Ausfüllung dieser Thäler bewirkt haben. Pompeji ist theils durch eine Bimsteinüberschüttung, theils durch einen Brei von Wasser und Bimstein-

masse,*) welcher von den Abhängen des Vesuvs hinunterfloss, ausgefüllt und bedeckt worden. Die Masse der ausgeworfenen Bimsteine und Schlacken war bei diesem Ausbruch viel grösser als bei späteren, da der mit flüssiger Lava gefüllte Raum des Vulkans nicht durch einen Lavastrom, sondern nur durch Auswerfen entleert wurde. Findet man in Pompeji verkohlte Gegenstände oder andere Spuren des Feuers, so rührt dies von dem Feuer her, welches an einzelnen Stellen zufällig ausbrach oder durch glühende ausgeworfene Massen entstand. Auf ähnliche Weise sind bei späteren Ausbrüchen des Vesuvs selbst Bäume auf der Somma entzündet worden.

*) Aschen- und Regenbildung müssen bei so grossen Ausbrüchen nebeneinander vorkommen, und daher erklären sich die Schlammströme.



Denkmal Eilhard Mitscherlichs in Berlin.

Nachschrift.

Durch die Lebensbeschreibung, den Briefwechsel und die Veröffentlichung der Arbeiten sollte das Leben und das Wirken von Eilhard Mitscherlich dargestellt werden. Eine schöne Anerkennung seiner Thätigkeit ist ihm inzwischen durch Errichtung eines Denkmals in Berlin, welches das vorstehende Bild veranschaulichen soll, geworden.

Es sei dem Herausgeber gestattet, einen Bericht aus der Berliner Vossischen Zeitung vom 1. Dezember 1894 im Auszuge zu bringen, welcher sehr treffend die Enthüllungsfeier des Denkmals schildert, und demselben die von Herrn Professor Dr. Ostwald hierbei gehaltene Rede einzufügen.

„Im Kastanienwäldchen ist heute Mittag zwischen 1 und 2 Uhr das Mitscherlich-Denkmal, ein Werk des Bildhauers Professor Dr. Hartzer, feierlich enthüllt worden. Das Denkmal hat seinen Standort an der Kreuzung der das Kastanienwäldchen schneidenden beiden Diagonalwege, und zwar mit der Front nach der Universität erhalten. In einiger Entfernung von dem Denkmal war ein reizvoller Zeltbau errichtet worden. Hier nahmen die zahlreichen Angehörigen der Familie Mitscherlich Platz, unter ihnen die drei Söhne des Forschers, der Berliner Chirurg, der Freiburger Chemiker und der Oberförster a. D. Mitscherlich, ferner die beiden Töchter, Frau Geh. Rath Wiedemann-Leipzig und die Wittwe des Bonner Chirurgen Professor Busch, sowie die zahlreichen Enkel, denen auch Professor E. Wiedemann-Erlangen und der Historiker Professor Busch-Freiburg, sowie der Nationalökonom Professor Sering-Berlin und der Physiker Professor Ebert-Kiel, die beide mit Enkelinnen Mitscherlichs vermählt sind, angehören. Zahlreiche geladene Personen (unter welchen sich die hervorragenden Männer der Naturwissenschaften Berlins und eine Anzahl von auswärts gesandter Vertreter von Korporationen u. s. w. befanden) gesellten sich den Angehörigen des Forschers hinzu. . . .

Vor Beginn der Feier nahten in feierlichem Zuge, die Pedelle an der Spitze, voran der Rector magnificus Professor Dr. Pfleiderer in seiner prächtigen, roth und goldig schimmernden Amtstracht und die talargeschmückten Dekane und Professoren von der Universität her, um sich unter das Zelt zu begeben. Man bemerkte Virchow, du Bois-Reymond, Tiemann, Fischer, Landolt, kurz eine lange Reihe der hervorragendsten Gelehrten. Im Verein mit den farbenschönen Fahnen und Bannern der Universität, der Bergakademie, der verschiedenen akademischen Vereine u. s. w., deren Vertreter sich in Wichs und mit gezogenen Schlägern zu beiden Seiten des Denkmalplatzes aufgestellt hatten, bot die Festvereinigung einen ungemein malerischen und schönen Eindruck.

Nachdem die Kapelle des Garde-Füsilier-Regiments die Hymne von Beethoven gespielt, hielt Professor Ostwald aus Leipzig die nachfolgende Festrede:

Hochansehnliche Versammlung!

Den ehernen Gestalten der grossen Fürsten und Helden, welche gegenwärtigen und kommenden Geschlechtern zum Gedächtniss diese Stadt schmücken, sind wir im Begriffe, das Bildniss eines Mannes hinzuzufügen, dessen Leben sich arm an äusseren Ereignissen, fern vom regen Treiben des Tages, in steter ruhiger Arbeit vollzogen hat. Haben wir das Recht, für einen solchen Mann zu beanspruchen, dass

seine Gestalt die allgemeine Aufmerksamkeit heischt, dass künftig die an diesem Orte Vorübergehenden einander sagen: dies ist Eilhard Mitscherlich!

Dass ich diese Frage in diesem Augenblicke stelle, sagt bereits, dass ich sie bejahen muss. Ja, den Fürsten und Helden dürfen wir den Mann zurechnen, vor dessen noch verhülltem Bilde wir stehen, denn er war ein Fürst im Reiche des Geistes und ein Held im Kampfe um das Licht. Und gerade in dieser Stadt, wo uns auf Schritt und Tritt die glorreichen Erinnerungen der Freiheitskriege entgegentreten, dürfen wir sein Standbild errichten, denn auch er ist einer der Helden des Befreiungskrieges, den die deutsche Wissenschaft gegen eine Knechtschaft zu führen gehabt hatte, die kaum minder schmachvoll war, als jene andere, von der Blücher und Scharnhorst uns befreit haben. Denn ebenso, wie nach den glänzenden Tagen des grossen Friedrich solche des Niederganges und der Schande gefolgt waren, so war nach dem strahlenden Lichte, das die grossen Denker und Dichter des vorigen Jahrhunderts über unser Vaterland ergossen hatten, mit erschreckender Schnelligkeit ein Nebel heraufgezogen, dessen Trugbilder die hohen Firnen der Erkenntniss, denen wir nur um den Preis harter Arbeit zu nahen vermögen, in nächster Nähe erscheinen liessen und die zur Arbeit Berufenen von dieser fortlockten, dass sie den Gespenstern der Naturphilosophie nachjagten. Wahrlich ein starkes Herz und ein scharfer Geist gehörten dazu, um durch die Finsterniss zu dringen, bis der Nebel überwunden zu den Füssen lag, und der Blick von dem erreichten Gipfel zu fernen Höhen schweifen konnte.

Ein solcher Mann war er. Auf weitem Umwege, durch sprachliche und ärztliche Studien war er zu dem Pfade der Naturwissenschaften gelangt, auf welchem er so bald die Führerschaft übernehmen sollte. Mit seinen ersten selbständigen chemischen Arbeiten beschäftigt, noch ohne Kenntniss der krystallographischen Wissenschaft, die in entscheidender Weise zu fördern er berufen war, bemerkt er das Vorhandensein einer Beziehung zwischen der Form und der Zusammensetzung der von ihm dargestellten Stoffe. Er studirt Krystallographie bei dem Freunde seines Lebens, bei Gustav Rose, und nach kurzer Frist vermag er das, was er geahnt, in wissenschaftlicher Form auszusprechen, und er findet in dem Begriff des Isomorphismus den Zauberstab, welcher nicht nur die junge Wissenschaft der Krystallographie von der Erstarrung befreite, in die sie eben zu versinken begann, sondern auch ihr ein ungeahnt reiches neues Leben schenkte.

Ja, wie eine Siegfriedgestalt tritt er uns entgegen, mit einem Schlage sich einen Weltruhm, eine Lebensstellung und die bis zum

Tode währende Freundschaft des grössten der damals lebenden Chemiker, Berzelius, erringend. Selten wohl zeigt sich die Vereinigung widersprechender Eigenschaften, welche den grossen Entdecker machen, so deutlich wie bei diesem Manne und seinem Werke. Die Kühnheit des Denkens, welche vor dem Unerwartetsten nicht zurückschreckt, die fast nachtwandlerische Sicherheit des Ahnens, die selbst im Wirrsal noch unbeherrschter Erscheinungen das grosse allgemeine Gesetz zu erschauen vermag, und endlich die kühle, kritische Ehrlichkeit, mit welcher alles Nöthige zur Prüfung und Sicherung des Erlangten beschafft wird, — Alles war vorhanden, um ein Werk gelingen zu lassen, an dem zwar der Meister selbst in der Folge noch Einiges zu ergänzen und zu verbessern gefunden hat, das die Nachwelt aber fast völlig so gelassen hat, wie sie es aus seiner Hand empfangen.

Wir, die wir uns des Lichtes erfreuen, das er uns geschenkt, wir freuen uns auch dankbaren Herzens, dass hier Verdienst und Glück wie selten zusammengetroffen sind, und dass er ein langes Leben hindurch des so früh erworbenen Ruhmes hat froh werden dürfen. Und doch! — wenn wir sein wissenschaftliches Leben weiter an uns vorüberziehen lassen, wie es sich in seinen Arbeiten spiegelt, — wir fühlen mehr, als dass wir ihn gewahren, einen Schatten; wir sehen, dass zwar sein Arbeitsdrang nicht abnimmt, dass aber eine seltsame Scheu ihn hindert, diese Arbeiten der Oeffentlichkeit mitzutheilen. Statt der ausführlichen Abhandlungen seiner jüngeren Jahre sehen wir ihn nur noch kurze Auszüge mittheilen, und schliesslich sind die Titel der von ihm der Akademie vorgetragenen Abhandlungen die einzige Spur, welche er von seiner rastlosen Thätigkeit an die Aussenwelt gelangen lässt. — Was ist das für ein Schatten, der je länger, je mehr auf ihm gelastet, trotzdem, dass neben dem äusseren noch ein inneres häusliches Glück, der Segen eines harmonischen Familienlebens, seinen Weg erheitert?

Es mag vermessen erscheinen, wenn einer, der nie einen Blick in das persönliche Leben des grossen Mannes hat thun können, es unternimmt, dieses Räthsel zu lösen. Aber versuchen wir, uns ganz in seine Seele zu versetzen, so müssen wir ihm nachfühlen, dass eben das, was wir noch als ein grosses Glück gepriesen haben, daneben eine schwere, schwere Last gewesen sein muss. Ja, es war ihm gegeben worden, ein grosses Werk zu thun, das die Jahrhunderte zu überdauern bestimmt war. Aber es war ihm auch gegeben, dass seine erste wissenschaftliche That auch seine grösste bleiben musste. Er musste sich sagen, dass mehr als ein solches Werk zu thun, keinem Sterblichen gegönnt ist, und es war daher bestimmt, dass

Alles, was er ferner thun mochte, zwar keinem Werke eines Anderen nachzustehen brauchte, immer aber seinem eigenen ersten Werke nachstehen musste. Der blendende Glanz seiner ersten Leistung musste unvermeidlich alle seine späteren Leistungen in den Schatten stellen, und ihm war auferlegt, sich durch sein ganzes übriges Leben selbst im Lichte zu stehen.

Wahrlich, wenn ein Glück schwer zu tragen ist, so ist es ein solches, wie es Eilhard Mitscherlich beschieden war. Und gleichsam, als weilte er unter uns, als könnte er hören, dass wir nicht nur das Werk preisen, für das die ganze Welt ihm zu danken hat, sondern auch mit warmem Herzen nachzufühlen suchen, was er um dieses Werk hat tragen müssen, gleichsam, als könnte es ihm ein Trost sein, dass wir ihn auch hierin zu verstehen suchen, habe ich diese Worte gesprochen. Zu jeder That, auch zu der wissenschaftlichen, gehört ein ganzer Mensch, im Empfinden nicht minder kräftig, als im Denken, und es hiesse ihn verkleinern, nicht ihn loben, wenn wir glauben wollten, dass jene Fügung nicht auf ihm gelastet hätte. Zwar seine Arbeitskraft vermochte sie nicht zu brechen. Wichtige Gebiete der physikalischen und der organischen Chemie, der Geologie, der Biologie der kleinsten Lebewesen hat er erforscht, und Vieles ist darunter, was genügt hätte, einem Anderen weiten Ruf zu schaffen. Aber von allen diesen Forschungen erscheint keine in solchem Glanze, wie jene erste. Zum Theil deshalb, weil sie ihrer Zeit weit voraus waren. Die Bedeutung seiner Entdeckungen über die Beziehungen zwischen Benzoësäure und Benzol wurde erst in viel späterer Zeit gewürdigt, und in seinen bakteriologischen Untersuchungen ist er auf weit richtigeren Wegen wie die Meisten seiner Zeitgenossen. Vieles von dem, was er erarbeitet hat, harrt noch der Mittheilung. Von der pietätvollen Hand seines Sohnes dürfen wir ein zweites Denkmal, das seiner gesammelten Werke, erwarten, und erst dann wird sich uns die ganze Grösse des Mannes aufthun, von dem wir nur die eine, glänzendste Seite zu sehen gewohnt waren. Dann wird es uns deutlicher entgegentreten, als ich es heute durch mein schwaches Wort vermocht habe, dass auch Eilhard Mitscherlich einer jener echten Göttersöhne war, von welchen gesagt ist:

Das Werdende, das ewig wirkt und lebt,
Umfass' euch mit der Liebe holden Schranken,
Und was in schwankender Erscheinung schwebt,
Befestiget mit dauernden Gedanken!

Und nun, nachdem wir versucht haben, uns das geistige Bild des Verehrten zu vergegenwärtigen, sehnen wir uns, auch seine körper-

liche Erscheinung zu schauen, wie sie einstmals an diesen Stätten gewandelt ist, und wie die schaffende Hand des Künstlers sie der fernen Nachwelt gebildet und bewahrt hat.

So falle denn die Hülle, welche das Denkmal noch umgiebt, welches fernen Geschlechtern zu verkünden bestimmt ist, den Ruhm

Eilhard Mitscherlichs!

. Der Rector magnificus übernahm alsdann das Denkmal, indem er dem Komitee den wärmsten Dank der Universität aussprach, das Denkmal für ein Zeichen der idealen Denkungsart unseres die Wissenschaft hoch schätzenden Bürgerthums erklärte und schliesslich zu einem Hoch auf den Kaiser als den Schirmer friedlicher bürgerlicher Thätigkeit aufforderte. Dreimal stimmten die Versammelten begeistert in das Hoch ein. Das „Heil Dir im Siegerkranz", das „Integer vitae" und eine Arie aus Händels „Judas Maccabäus" schlossen die Feier. Alsdann fand eine eingehende Besichtigung des Denkmals statt, an dessen Sockel man zahlreiche Kränze niedergelegt hatte.

Auf einem schlichten Granitsockel, der mit seinem doppelstufigen Unterbau auf einer Stufe von Sandstein ruht, ragt die Gestalt Mitscherlichs in leuchtendem Erz empor. Ein bartloser, aber mit vollem Haarwuchs geschmückter, leicht geneigter Gelehrtenkopf mit breiter Denkerstirn, aus dessen Zügen ein klarer, forschender Geist und zugleich freundliche Milde und Wohlwollen sprechen, fesselt vorab das Auge. Dann gleitet es prüfend über die ganze Gestalt, und das Ergebniss dieser Prüfung ist: ein Standbild ist erstanden, das in vornehm realistischer, monumental wirkender Durchbildung die Person des Gelehrten in frappanter Lebenswahrheit und unter genauer Beachtung der in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts üblichen Tracht wiedergiebt.

Die Rechte an die Hüfte gelehnt, in der bis zur Brust erhobenen Linken einen Kalkspathrhomboëder haltend, steht der berühmte Entdecker des Isomorphismus, den rechten Fuss ein wenig vorgesetzt, in Frack und zurückgeschlagenem faltenreichen Kragenmantel wie dozirend da. Die beschauliche Ruhe des Gelehrten, die insbesondere jenen der früheren, noch nicht nervös überreizten Zeit eigenthümlich war, die vornehme Gesinnung des Denkers, die Harmonie einer in jeder Beziehung ausgeglichenen Natur, die gewissermaassen wunschlos nur der Wissenschaft dient, geben sich in der Gestalt wohlthuend zu erkennen. So ist der Mann, den die Wissenschaft als eine ihrer Leuchten feiert, mit Meisterschaft charakterisirt.

Die Fährnisse des von dem damaligen Dozenten im Kolleg getragenen Frackkostüms, das die ausgeschnittene Weste, das umgeknotete

Halstuch und die patriarchalisch anmuthenden Vatermörder verlangte, sind vom Künstler in geistvoller Weise überwunden, denn abgesehen von der ungezwungenen, etwas faltigen Behandlung des eigenartigen Festgewandes der Civilisation, ... hat er auch durch die völlig zwanglose Drapirung und Faltengebung des Mantels ein malerisches Element in die gesammte Komposition hineingebracht, das die Nüchternheit des Fracks vollkommen besiegt. Von allen Seiten giebt sich die Figur in ausdrucksvoller Silhouette und grossem Linienspiel. Von vorn gesehen bildet der lang herabwallende Mantel für die Gestalt einen trefflichen Hintergrund, der zur geschlossenen Wirkung des Standbildes wesentlich beiträgt.

So haben denn die Nachgeborenen ihre Dankespflicht gegen Eilhard Mitscherlich erfüllt. Ein Denkmal ist erstanden, das sich als eins der gelungensten der Zahl der Monumente Berlins einfügt. Wenn das Denkmal auch nur im Kastanienwäldchen steht, so werden nichts destoweniger Einheimische und Fremde hinpilgern, um den Manen des grossen Menschen ihre Huldigungen darzubringen und sich des Werkes des Künstlers zu freuen.“

Register der Sachen.

Die chemischen Bezeichnungen Mitscherlichs sind beibehalten, doch ist veralteten Ausdrücken die neuere Bezeichnung in eckigen [] Klammern hinzugefügt worden. — Die Ziffern geben die Seitenzahlen an.

Absorption durch Kohle 506 ff.
Abweichung der Flächenwinkel 150.
— der Krystallwinkel isomorpher Substanzen 228, 267.
Aepfelsäure 488.
Aethal [Cetylalkohol] 487.
Aethalsäure [Palmitinsäure] 487.
Aether, Brechungsvermögen 580.
—, — bei verschiedenen Temperaturen 602.
Aetherbildung 390, 394, 496.
Aetherin [Aethylen] 368, 498.
—, Brechungsvermögen 581.
Aetheroxalsäure [Oxalsäuremonoäthylester] 386, 402.
Aetheroxamid [Oxaminsäureäthylester] 403, 489.
Aetherschwefelsäure 493.
Aethylen s. Aetherin u. ölbildendes Gas.
Aethyloxyd 496 f.
Aethylschwefelsäure s. Weinschwefelsäure.
Akonitsäure 488.
Alaunerde 132.
Alembrothsalz [Quecksilberammoniumchlorid] 459.
Alkohol, Brechungsvermögen 579, 599.
—, — bei verschiedenen Temperaturen 601.
Ameisensäure 487.
Ammoniak, Brechungsvermögen 571.
—, arseniksaures 138, 151, 209.
—, chromsaures 271.
—, honigsteinsaures [mellithsaures] 240.
—, phosphorsaures 138, 151, 209.
—, salpetrichtsaures [salpetrigsaures] 299.
—, saures phosphorsaures 147.
Ammoniak, saures schwefelsaures 428.
—, schwefelsaures 97, 266, 432.
—, —, Doppelsalze 270.
—, überchlorsaures 286.
—, xanthoproteïnsaures 588.
—, Zerlegung durch Kontakt 512.
Ammoniakalaun 318.
Amphibole 135, 174, 194.
Amylalkohol s. Fuselalkohol.
Amylon [Stärke] 190.
Anhydrit 459.
Anziehung fester Körper 509.
Antimonchlorid 343 f.
Antimonchlorür 325, 343.
Antimonoxyd 461 ff.
Apatit 239, 269.
Arfvedsonit 197.
Arragonit 99, 172, 222 f., 239, 269, 301, 429, 433, 436.
Arsenichte [arsenige] Säure 241, 340.
Arsenik 332 ff., 337, 592 f.
Arsenikjodür 340.
Arseniknickel 178.
Arsenikprobe 523.
Arseniksaure Salze 133.
Asche in Hefe und Samen 560 ff.
Aufschliessen der Kieselfossilien [Silicate] 253.
Augit 192, 415
Auripigment 193.
Ausdehnung des Kalkspaths 61.
— der Krystalle 5, 195, 218, 429.
Axinit 127.
Azobenzol s. Stickstoffbenzid.

Baldriansäure 487.
Baryterde, arseniksaure 139.
—, benzoëschwefelsaure 385.
—, essigsaure 243.
—, mangansaure 281.
—, phosphorsaure 139.
—, salpetersaure 265.
—, salpetrichtsaure [salpetrigsaure] 297, [299.
—, saure benzoëschwefelsaure 384.
—, schwefelsaure 421.
—, unterschweflichtsaure [unterschwefligsaure] 307.
Baryto-Calcit 66.
Basalt 188, 410 f.
Benzin [Benzol] 6, 106, 110, 367 ff.
Benzinkohlensäure [Benzoësäure] 382.
Benzinschwefelsäure [Benzolsulfosäure] 379 ff.
Benzoësäure 109 f., 382 f., 465.
Benzoësalpetersäure [Nitrobenzoësäure] 465, 467.
Benzoëschwefelsäure [m-Sulfobenzoësäure] 108, 113, 370, 383, 492.
Benzol s. Benzin.
Benzolsulfosäure s. Benzinschwefel- [säure.
Benzophenon s. Carbobenzid.
Benzoylchlorid s. Chlorbenzoyl.
Benzoylverbindungen 104.
Bernstein 83.
Bernsteinsäure 608.
Beryll 209, 241.
Bier, Aschengehalt 566.
Billbergia zebrina 559.
Bimstein 657.
Bittererde, schwefelsaure [Magnesiumsulfat] 128, 239, 316 ff.
—, selensaure 315 f.
Bittererde-Ammoniak, phosphor- [saures 80.
Bittersalz 72.
Bitterspath 224, 429, 436.
Blei, Atomgewicht 95.
Bleioxyd 458.
—, arseniksaures 139, 143, 165.
—, chromsaures, Brechungsvermögen 570.
—, kohlensaures 172.
—, phosphorsaures 139, 143, 165.
Bleioxydhydrat 458, 630.
Bleisilicate 174
Brom, Dampfdichte 336.
Bromätherid [Bromoform] 370.
Brombenzin [Benzolhexabromid] 393.
Bromnatrium 257 f.

Cacaobutter 110.
Camphogen 103.
Carbobenzid [Benzophenon] 379.
Caseïn s. Käsestoff.
Cellulose 605.
Cetylalkohol s Aethal.
Chamaeleon minerale 282.
Chlorätherid [Chloroform] 370.
Chlorbenzid [Trichlorbenzol] 370. 392, 487.
Chlorbenzin [Benzolhexachlorid] 486.
Chlorbenzol s. Chlorbenzid.
Chlorbenzoyl [Benzoylchlorid] 371.
Chlorbor 325.
Chlorichte [chlorige] Säure 308 ff.
Chlorichtsaure [chlorigsaure] Salze 308.
Chlorkalk, Zersetzung durch Kontakt 536.
Chlorkiesel [Siliciumtetrachlorid] 325 f.
Chlornatrium 257 ff.
Chloroxyd 309.
Chlorphosphor, Dampfdichte 339.
Chlorsäure 93, 309.
Chlorschwefel 344.
Chlortitan 325.
Chlorzinn 325.
Chromalaun 427.
Chromeisenstein 97.
Chromoxyd 441.
—, oxalsaure Doppelsalze 485.
—, schwefelsaures 485.
—-Ammoniak, oxalsaures 427, 454.
—-Kali, oxalsaures 454.
—-Natron, oxalsaures 454.
Chromsäure-Schwefelsäure 265.
Citronsäure 370, 488.
Cocosöl 110.
Conferva glomerata 586.
Corund 208.

Dampfheizung 480 f.
Dextrin 513, 581.
Diastase 513.
Dichte 498, 500 f
Dimorphie schwefel- und selensaurer Salze 311 ff.
Dinitronaphthalin 485.

Diorit 408.
Diphenylsulfon s. Sulfobenzid.
Doppelte Strahlenbrechung 73, 88, 207 ff., 437 ff.
Drehung der Polarisationsebene 537.

Eisenalaun 55, 427.
Eisenglanz 255.
Eisenoxyd 132, 255 f., 424, 427, 441.
Eisenoxyd-Ammoniak, oxalsaures 427, 454.
Eisenoxydkali, oxalsaures 427, 454.
Eisenoxydkalinatron, oxalsaures 644.
Eisenoxydnatron, oxalsaures 454.
Eisenoxydnatron-Ammoniak, oxalsaures 644.
Eisenoxydul, kohlensaures 223, 224, 501.
—, schwefelsaures 127, 242, 267, 317 f.
—, selensaures 317 f.
Eisenoxydulbisilicat 178, 182.
Eisenoxydul-Kalkbisilicat 178.
Eisenoxydulkalksilicat 178.
Eisenoxyduloxyd 56.
Eisenoxydulsilicat 178 f., 183.
Eisenoxydulsubsilicat 178.
Eisenoxydultrisilicat 181.
Elaïn 110.
Elaylgas [Aethylen] 401.
Elementaranalyse 108, 114, 444 ff.
Entfärben mit Kohle 508.
Entzündung fein vertheilter Metalle 68.
Equisetsäure [Maleïnsäure] 488.
Erdwärme 406.
Essigäther 110, 494.
Essigbildung 511.
Essigsäure 487, 580.

Fäulnissprozess 540.
Feldspath 64, 415.
Fluorbor 325.
Flussspathsäure [Fluorwasserstoff] 65.
Fresnelsches Gesetz 213.
Frischen des Eisens 184.
Fruchtzucker 554, 581.
Fuselalkohol [Amylalkohol] 487.
Fumarsäure 488.

Gadolinit 368, 441.
Gahnit 97.
Galle 120.
Gallenfett 364.
Gerinnen der Milch 517, 519.
Ghuriden 30.
Glimmer 178, 184, 186, 646, 654.
Goldschwefel [Antimonsulfid] 464.
Goniometer 531.
Granit 106, 407 f.
Granitgeschiebe 611.
Graphit 630.
Gravitation 85.
Gyps 207, 213 ff., 429 ff.

Halbschwefeleisenmangan 457.
Hammeltalg 115.
Harnsäure 404.
Harnstoff im Blut 360 f., 363 ff.
Hebungen der Erdoberfläche 409.
Hedenbergit 174.
Hefe 515, 520 f., 540 f., 543, 590.
Hefegährung 515.
Heisswasserheizung 479 f.
Hesssche Lampe 114.
Hippursäure s. Urinsäure.
Holzalkohol [Methylalkohol] 487.
Hornblende 192, 415.

Idocras 241.
Iridium 85, 88.
Isomerie 94.
Isomorphismus 3, 42, 93, 122, 134.

Jod 632
Jodätherid [Jodoform] 370, 414.
Jodichte [jodige] Säure 236, 259, 310.
Jodkohle 237.
Jodkohlenwasserstoff [Aethylenjodid] 237.
Jodmetalle 502.
Jodnatrium 257, 258.
Jodoform s. Jodätherid.
Jodsäure 311.

Kadmium, schwefelsaures 131.
Kali, arseniksaures 316, 534, 640.
—, chlorsaures 116, 492, 512.
—, chromsaures 266 ff.
—, cyansaures 65, 102.
—, mangansaures 279 ff.
—, phosphorsaures 209, 316.
—, pyrophosphorsaures 442.
—, salpetersaures 237.

Kali, saures arseniksaures 141.
—, saures chromsaures 273, 349, 428, 432.
—, saures mangansaures 428.
—, saures phosphorsaures 141, 144 f, 640.
—, saures schwefelsaures 261, 272, 428.
—, saures selensaures 272, 428.
—, schwefelsaures 266 ff., 502, 534.
—, selensaures 233, 266 ff.
—, überchlorsaures 284 ff.
—, übermangansaures 282 ff.
Kalialaun 318.
Kali im Thon 416.
Kalinatron, arseniksaures 138, 159 f.
—, phosphorsaures 138, 159.
Kalium 345.
Kaliumamid 461.
Kaliumquecksilberchlorid 459.
Kaliumstickstoff 461.
Kalkerde, kohlensaure 500.
—, phosphorsaure 563.
—, schwefelsaure 243.
—, selensaure 243.
—, unterschwefelsaure 239.
—, unterschweflichtsaure [unterschwefligsaure] 197, 206.
Kalkerdesilicat 178.
Kalkerde-Talkerdetrisilicat 178.
Kalkerdetrisilicat 178.
Kalkspath 196, 220 ff., 301 ff., 429, 431.
Kampfer 370.
Karamel 538.
Karlsbader Sprudelstein 302.
Karlsbader Wasser 59.
Kartoffelkrankheit 607.
Käsestoff [Caseïn] 364.
Katalytische Kraft 116.
Kelp 535.
Kieselerde 441.
—, krystallisirte 114.
Klingstein 415.
Knallsaure Salze 65.
Kobaltoxyd, oxalsaures 563.
—, schwefelsaures 127, 240, 315, 317.
—, selensaures 240, 242.
Kohlenhydrate, Nachweis 558.
Kohlensäure im Blut 351.
Kohlenstoff, Atomgewicht 451 f.
—, Brechungsvermögen 572, 581.
Kohlenstoffstickstoffsäure [Pikrinsäure] 252.
Kohlenwasserstoff der Margarinsäure [115.
Konferven 586.
Kontaktsubstanzen 504 ff.
Kontaktwirkung 399.
Kork 609 f.
Korksäure 608.
Krater 411.
Krystallform kein Kennzeichen der Spezies 135.
Krystallisation in zwei verschiedenen Formen 189 ff.
Krystallisationswasser 273.
Krystallwasser, Bestimmungen 143, 156.
Kupferchlorid-Chlorammonium 456.
Kupferchlorid-Chlorkalium 456.
Kupferchlorür 456.
Kupferchlorür-Chlorkalium 456.
Kupferoxyd 178.
—, antimonsaures 441.
—, schwefelsaures 127, 242, 318, 432.
—, selensaures 242, 318.
Kupferoxyd-Ammoniak, schwefelsaures 249.
Kupferoxydsalze 116.
Kupferoxydul 178, 456.
Kupferverhüttung 181 ff.

Latente Wärme 98.
Leuzit 415.
Liebigscher Apparat 104.
Löslichkeit 247.
— von Gasen 60.
Luft, Brechungsvermögen 568.
Luftabschluss, Entwickelung von Pflanzen bei 559.
Luftthermometer 326.

Magnesia, kohlensaure 500 f.
—, schwefelsaure 347.
Magnesiumsalze s. Bittererde.
Magneteisenstein, künstlicher 256, 415.
Malacolit 174.
Mandelöl, Brechungsvermögen 602.
Mangan, Atomgewicht 89.
Mangankiesel 174.
Manganoxyd 424.
Manganoxydkali, schwefelsaures 427.
Manganoxydul, schwefelsaures 127, 242, 317 f.
—, selensaures 242.

Mangansäure 93, 277, 279.
Mangansaure Salze 279.
Mangansuperoxyd, Einwirkung von Kali 278.
Mangansuperoxydhydrat 280.
Margarinsäure 114 f., 370, 388.
Margarone [Keton $(C_{16}H_{33})_2CO$] 388.
Mejonit 414.
Metamorphie 95, 649.
Metaphosphorsäure 484.
Methylalkohol s. Holzalkohol.
Milchpilz 520.
Milchsäure 366 f.
Milchsäuregährung 517.
Milchzucker im gesunden Blut 363 f.
Minerale, künstliche Darstellung 175 ff., [406.
Mischkrystalle 129 f.
Mucor 516.
Mykose 638.

Naphthalin 108, 379, 405.
Naphthalinchlorid [Oktachlorid] 487.
Naphthalinchlorür [Tetrachlorid] 487.
Naphthalinschwefelsäure [-sulfosäure] 113, 388.
Natrium 345.
Natriumantimonsulphid 463.
Natron, antimonsaures 462.
—, arseniksaures 138, 154, 156, 243.
—, bromsaures 259.
—, chlorsaures 259.
—, chromsaures 240, 243, 272.
—, jodichtsaures [jodigsaures] 236, 242, [311.
—, jodsaures 242.
—, phosphorsaures 154, 156, 243.
—, pyrophosphorsaures 80.
—, salpetersaures 273, 646.
—, salpetrichtsaures [salpetrigsaures] 299.
—, saures phosphorsaures 166, 169 f.
—, saures schwefelsaures 428.
—, schwefelsaures 239, 272, 315.
—, schwefelsaures wasserfreies 245.
—, schweflichtsaures [schwefligsaures] [247.
—, selensaures 239, 272, 315.
—, selensaures wasserfreies 245 ff.
Natron-Ammoniak, arseniksaures 138, 161, 163.
—, phosphorsaures 138, 161, 163.
—, schwefelsaures 535.
—, vogesensaures [traubensaures] 96.
Natron-Ammoniak, weinsteinsaures 96, 271, 571.
Natron im Thon 415.
Natronlithion, schwefelsaures 535.
Nickeloxyd, oxalsaures 563.
—, schwefelsaures 128, 240 f., 250 ff., 316 f., 614, 645.
—, selensaures 250, 317.
Nitrobenzid [Nitrobenzol] 369, 374.
Nitrobenzoësäure s. Benzoësalpeter-[säure.
Nitrobenzol s. Nitrobenzid.
Nitronaphthalin 485.
Nitrozimmtsäure s. Zimmtsalpeter-[säure.

Ocker 60.
Oedogonium capillare 590.
Oel 364.
Oelbildendes Gas [Aethylen] 400.
Oelsäure 364 f.
Oelsüss [Glycerin] 110.
Oesterby-Eisen 180.
Olivenöl 110.
Opium 592.
Organische Wesen im Darm 516.
Osmazom 364.
Osmium 85, 88.
Oxaläther 110.
Oxalsaure Doppelsalze 427, 522.
Oxalsaure Salze, Aenderung der Krystallform 643.
Oxalsäureester s. Aetheroxalsäure.
Oxamid 486.

Palladium 85.
Palmitinsäure s. Aethalsäure.
Palmöl 110.
Paraphosphorsäure s. Pyrophosphorsäure 484 f.
Peridot 178.
Phosphor 193, 337, 635.
Phosphorbrei 582 ff.
Phosphorsäure im Tuffstein u. Ocker 60.
Phosphorsäuren 484.
Phosphorvergiftung 621.
Phosphorwasserstoff 102.
Pinie 413.
Platinschwefel 507, 510.
Polarisationsapparat 551.
Porla-Quellwasser 104.
Porphyr 408.

Porphyrgeschiebe 611.
Proportionen 122, 319 ff.
Puddlingsprozess 67.
Pyrophosphate [Paraphosphate] 81.
Pyrophosphorsäure s. Paraphosphorsäure 442.
Pyroxene 135, 174, 178, 188.

Quarz 209, 222, 429, 431.
— im Marmor 187.
Quecksilber, Dampfdichte 338.
Quecksilberbromid 341.
Quecksilberbromür 341.
Quecksilberchlorid 341, 348, 416.
Quecksilberchlorür 340.
Quecksilberjodid 237, 342, 347 ff., 416, [433.
Quecksilberstickstoff 461.
Quecksilberstickstoffbromid 461.
Quecksilberstickstoffchlorid 461.
Quellsäure 105.

Realgar 193.
Repetitionsgoniometer 219.
Rohrzucker, Umwandlungen 513 f.
Rothfärbung des Schwefels 637.
Rüböl, Brechungsvermögen 602.

Sahlit 174.
Salmiak 345.
Salpeter 273, 631.
Salpetersäure 260, 271, 274 f.
—, rauchende 235 f., 290.
Salpetrichte [salpetrige] Säure 275, 288 ff., 294, 338.
Salpetrichtsaure [salpetrigsaure] Salze 289, 294.
Salpetrichte [salpetrige] Salpetersäure [rauchende Salpetersäure] 300.
Salzäther [Aethylchlorid] 495, 571.
Salzsäure 271, 276.
Sandstein 414.
Saponin 106, 370.
Sauerstoff, Brechungsvermögen 581.
Saure arseniksaure Salze 140.
Saure phosphorsaure Salze 140.
Schimmel 560.
Schmelzbarkeit 247.
Schwefel 102, 190 ff., 312, 336, 571, 613.
Schwefelantimon 259.
Schwefelarsenik 345.
Schwefelblei 178, 502.
Schwefelcyankalium [Rhodankalium] [235.
Schwefeleisen 178.
Schwefelkies 193.
Schwefelkohlenstoff, Brechungsvermögen 571, 603.
Schwefelnatrium 259.
Schwefelquecksilber 342.
Schwefelsäure, englische, Herstellung [292.
—, Hydrate 303.
Schwefelsäure, wasserfreie [Schwefelsäureanhydrid] 338.
Schwefelsaure Salze 88, 313.
Schwefelweinsäure [Aethylschwefelsäure] 386 f., 389, 399.
Schwefelweinsaure Salze 273.
Schwefelzink 178.
Schweflichte [schweflige] Säure 502.
Seignettesalz 96, 271.
Selen 345.
—, isomere Formen 626.
Selencyankalium 235.
Selenichte [selenige] Säure 231, 343.
Selensäure 230 ff.
Selensaure Doppelsalze 427.
Selensaure Salze 88, 313.
Senkungen der Erdoberfläche 409.
Silberoxyd, arsensaures 95.
—, phosphorsaures 95.
—, salpetersaures 237.
—, salpetrichtsaures [salpetrigsaures] 296, [298.
—, schwefelsaures 240, 245 ff.
—, selensaures 240, 245 ff.
—, übermangansaures 283, 287.
—, unterschweflichtsaures [unterschwefligsaures] 307.
Silberoxyd-Ammoniak, chromsaures [248.
—, schwefelsaures 248 f.
—, selensaures 248.
Silberoxydkali, salpetrichtsaures [salpetrigsaures] 298.
—, unterschweflichtsaures [unterschwefligsaures] 307.
Silur 650.
Sonnenwärme 406.
Spezifisches Gewicht von Dämpfen 98.
— von Gasen 321, 330.
Spinell 97, 220.
Stearin 110.
Stearinsäure 388.
Stearoptene 370.

Stärke s. Amylon.
Stärkezucker [Traubenzucker] 581.
Stickstoffbenzid [Azobenzol] 377.
Stickstoffoxydul, Brechungsvermögen 571.
Stickstoffverbindungen der Metalle [36.
Strontianerde, essigsaure 243.
—, kohlensaure 173.
—, salpetrichtsaure [salpetrigsaure] 299.
Succinamid 486.
Sulfamid 486.
Sulfobenzid [Diphenylsulfon] 380.
Sulfobenzoësäure s. Benzoëschwefel- [säure.

Talg 364.
Talkerde-Kalkerdesilicat 178.
Talkerde-Kalkerdetrisilicat 178.
Tellursäure 100, 235.
Thon 96.
Thonerde 424, 427.
Thonerdealaun 427.
Thonerde-Ammoniak, oxalsaures 427, 454.
Thonerdekali, oxalsaures 427, 454.
Thonerdenatron, oxalsaures 454, 646.
Thonschiefer 100.
Trachyt 415.
Trass 415.
Traubensäure 91.
Traubensaure Salze 522.
Traubenzucker 368.
Trichlorbenzol s. Chlorbenzid.
Trichloressigsäure 488.
Trockendestillation 83, 105.
Tuff 415.
Turmalin 208.
Typen von Dumas 117.

Ueberchlorsäure 277, 279, 284, 309.
Ueberchlorsaure Salze 286.
Uebermangansäure 277, 279, 281, 284.
Uebermangansaure Salze 283 f.
Ueberwachsen 503.
Untermangansäure 6.
Unterschwefelsaure Salze 76.
Unterschweflichte [unterschweflige] Säure 306 f.
Unterselenichte [unterselenige] Säure 244.
Unterselenichtsaure [unterselenigsaure] Salze 235.
Unterselensäure 235, 244.
Urgebirgsgeschiebe 616.
Urinsäure [Hippursäure] 388, 405.

Vegetabilische Säuren, Einwirkung von Kali 102.
Veränderung der Krystallformen 238 ff.
Verdichtung von Luft auf Glas 511.
Verwandtschaftskraft 115, 483, 498 ff.
Vitriolöl, Darstellung 273.
Vogesensäure [Traubensäure] 91.
Vogesensaure Salze 92 ff.
Vulkanische Bildungen 9, 103, 118 ff., 186 ff., 412 ff.

Wasser, Brechungsvermögen 578, 598 ff.
—, im Quarz 187.
—, oxydirtes [Wasserstoffsuperoxyd] 284.
Wasserdampf, Brechungsvermögen 572.
Wasserstoff, Brechungsvermögen 581.
Wasserstoffsuperoxyd, Zerlegung durch Kontakt 512.
Weinöl [Schwefelsäurediäthylester] 103, 387, 495.
Weinschwefelsäure [Aethylschwefelsäure] 113.
Weinsteinsäure 91, 488, 537.
Weinsteinsaure Salze 522.
Weisstanne 503.
Wolfram 65.

Zellwand, Zusammensetzung 604.
Zimmtsalpetersäure [Nitrozimmtsäure] 464 ff., 491.
Zink 345.
Zinkoxyd, kohlensaures 501.
—, milchsaures 366 ff.
—, schwefelsaures 128, 239 ff., 316 ff., 347, 645.
—, selensaures 240 ff., 250 ff., 316 ff.
—, unterschweflichtsaures [unterschwefligsaures] 306.
Zinnoxyd 442.
Zinnoxydul, krystallisirtes 632.
Zucker, Brechungsvermögen 578.
—, glasiger 645.

Register der Personen.

Abich 10, 97 f.
Addami 507.
Allan 78 ff.
Almroth 4.
Altenstein 3, 36, 39, 114, 117.
Ampère 63.
Andrews 21.
Ansell 59.
Arago 22, 23, 71, 82, 194, 569, 571, 576, 578, 598.
Arago, M^me^ 63.
Arfvedson 4, 149.
Aschoff 6.
August Prinz von Preussen 93.
Basedow, v. 594.
Bauhof 402.
Baumont, 101.
Becquerel 531, 570.
Bernhardi 126, 128, 131.
Berthier 23, 66 f., 71, 253, 280, 463, 563.
Berthollet 294.
Berzelius 2 f., 21 f., 43 f., 122, 128, 136 ff., 141, 142, 147, 156, 165, 172, 176 f., 179, 185, 193 f., 230 f., 233, 235, 237 f., 244, 249, 265, 287, 294, 299, 301, 320, 368, 384, 387, 389, 400 f., 441 ff., 451, 462, 483, 514, 518, 523, 547, 564, 567.
Bessel 21, 85.
Beudant 64, 101, 128 f., 242.
Beuth 107.
Bevrez 86.
Beyrich 10.
Biot 22, 23, 63, 167, 537, 539, 556, 558 ff., 576, 578.
Bischof 71, 78, 111.
Blumenbach 32.
Böhm 516.
Bonsdorff 4, 105, 109, 135, 459, 461.
Bouché 591.
Boullay 502.
Boussingault 21.
Boutron 517.
Brande 351.
Brandel 84.
Braun 21.
Brewster 66 f., 79, 569 f., 603.
Brochant 129.
Brochart 64.
Brömmel 62.
Brogniart 64, 101.
Brooke 66, 240, 316.
Brücke 21.
Buch 23 f., 75.
Bunsen 21.
Busch 10, 18, 663.
Bussy 388, 643.

Cagnard de la Tour 187.
Cahors 467.
Cahours 570.
Casaseca 247.
Chauvin 648.
Chevalliers 83.
Chevillot 277, 278.
Chevreuil 277, 294, 369, 444, 521.
Children 66.
Clarke 80, 243.
Cochius 26.
Cordier 64, 247.
Corinwinder 557.
Covelli 658.
Croft 468.
Crum 536.

Dalton 67, 265 f., 294, 320.
Danger 530.
Darwin 351, 613.
Davy 21, 66, 68 f., 79, 96, 294, 351, 353 ff., 507.
Dechen, v. 660.
De la Rive 346.
Descartes 568.
Deville 570, 579.
Dihelius 43.
Doebereiner 21, 492, 507, 510.
Döpping 609.
Du Bois-Reymond 10, 663.
Duflos 495, 511.
Dufrénoy 107, 531.
Dulong 22, 109, 137, 196, 218, 225, 227, 254, 265, 275, 294, 300, 346, 451, 571 f., 576, 578, 636.
Dumas 21, 82 f., 101 f., 109, 117, 300, 320, 325, 329, 344, 346, 360, 363, 376, 403 f., 489, 496.
Durocher 656.

Ebert 659.
Edwards 277, 278.
Ehrenberg 18, 620.
Ekkeberg 97.

Engeström 56.
Enke 110, 574.
Erdmann 561.
Ermann 59.
Euler 569.
Ewald 660.

Faraday 66, 107, 237 f., 371, 380, 405.
Faujas de St. Fond 619.
Fikentscher 255.
Fischer 40, 294, 300, 485.
Fischer, E. 663.
Flandin 530.
Forchhammer 93, 277.
Fournet 620.
Fownes 401.
Frankenheim 631.
Frauenhofer 570, 572.
Fremy 517, 632.
Fresnel 23, 63, 78, 80, 113, 196, 210.
Frick 243.
Friccius 18.
Friedrich Wilhelm IV. 406.
Fritsche 10, 19.
Fromberg 277.
Fuchs 99, 149.
Fusinieri 511.

Gasparini 611.
Gaultier de Claubry 293.
Gay-Lussac 21 f., 65, 71, 78, 82, 102, 132, 194, 218, 247, 261, 264, 275, 276, 279, 294, 300, 301, 319, 366 f., 442, 444, 532.
Geiger 21, 261, 402.
Germer 37.
Gilbert 37, 75.
Gmelin 21, 71, 100, 243, 350, 594.
Göppert 503.
Graham 12, 21, 643, 645.
Gregory 427, 454, 643.
Grüneberg 10.
Gussone 611.

Haidinger 10, 21, 66, 69, 71, 78 f., 81, 239, 243, 246, 269, [316.
Hales 433.
Halley 568.
Hammer, v. 33.
Hansteen 568 f.
Hardenberg 41.
Hartmann 90.
Hartzer 663.
Hasenclever 16.
Hausmann 68, 104.
Haüy 63, 126 ff., 129, 134 ff., 149, 166, 172 f., 175, 189, 191, 194, 197, 206.
Haycraft 218.
Heeren 76.
Helvig 43 f.
Hempel 255.
Hennel 387.
Henry 67.
Hermbstädt 38, 58, 63, 107.
Herrmann 264.
Herschel 206, 432.
Hess 19.
Hessel 660.
Hittorf 629, 631.
Hochschild 84.
Hofmann 5.
Hoffmann 106.
Horkel 38 f.
Houton 458.
Humboldt 21 f., 24, 62, 77, 79, 82 f., 104, 107, 117, 319, 406, 550, 568, 649.
Huygens 568.

Ideler 30.

Jameson 66 f., 79.

Kane 460.
Karsten 99, 101, 104, 457.
Kastner 36 f., 39.
Keilhau 650 ff.
Kjerulf 650, 652.
Klaproth 44, 51, 57 f., 97, 132, 185, 194.
Klemming 61.
Knoblauch 10.
Kobell 21.
Kopp 643.
Körte 96.
Korf 40 f.
Kuhnheim 10.
Kützing 516.

Lagerhielm 80.
Lagrange 356 f.
Landmann 254.
Landolt 10, 663.
Langsdorf 33.
La Place 186.
Lasch 588, 659.
Lassaignes 83.
Laurent 19, 370, 405, 489.
Lavoisier 355.
Lehmann 35 f.
Lichtenstein 38, 44.
Liebig 14, 16, 19, 21, 103 f., 107 f., 113, 116, 237, 366, 371, 399, 401 f., 444, 638.
Link 2, 23, 38, 43 ff., 58, 76, 560.
Löwig 21, 106.
Ludwig Philipp 118.
Lyell 21.

Magnus 10, 68, 71, 78, 80, 83, 107, 233, 244, 399, 638.
Malaguti 489.
Malbos 619.
Malus 137.
Mannkopf 10.
Marchand 387, 467, 633.
Marggraf 4.
Marsh 523 f.
Marx 72.
Masson 496.
Merian 654.
Metzger 595.
Miller 431, 576.
Minssen 51 ff.
Mitscherlich, Berliner Chirurg 10, 663.
Mitscherlich, C. G. 2, 10, 25, 460.
Mitscherlich, Freiburger Chemiker 10, 663.
Mitscherlich, Chr. W. 2.
Mitscherlich, Oberförster 663.
Mohl, v. 586, 590.
Mohs 66, 71, 77 f.
Mulder 120, 467, 514, 605, [609.
Muncke 352.

Naumann 534.
Newton 569 f.
Nicolovius 37, 39.
Nitzsch 37, 230.
Nordenskiöld 77.
Nordmann 536, 566.

Oerstedt 21, 551, 658 f.
Oldenburg, Herzog von 34.
Orfila 530.
Ostwald 663.

Palmstedt 62, 70.
Papen 458.
Payen 82.
Peligot 107, 379, 391, 514.
Pelouze 21, 288, 366 f., 638.
Persoz 489.
Petit 571.
Pettenkofer 638.
Pfleiderer 663.
Philipp 66, 137, 149.
Pistor 195.
Plantamour 467.
Plinius 415.
Plössel 531.
Poggendorff 80.
Pohl 77.
Poleck 10.
Poppius 84.
Pott 4.
Prévost 360, 363.
Priestley 294.
Proust 294.
Purkinje 516.

Rammelsberg 1, 10, 563, 643, 645 ff.
Raumer, v. 11.
Regnault 12, 489, 629.
Remack 516.
Rose, C. 425.
Rose, G. 21, 25, 63, 66 f., 71, 78 f., 93, 104, 132, 135, 174, 230, 454, 456 f., 502, 531, 611 f., 616, 647.
Rose, H. 4, 13, 21, 25, 58, 60, 70, 86, 93, 95, 107, 344, 462.
Roth 9, 10, 648.
Rudberg 101.
Rudolphi 23, 44, 58, 75, 98.
Rungar 83.

Saussure 507, 566.
Scacchi 611 f.
Schabus 643.
Schacht 623.
Schäffer 660.
Schaffgotsch 629.
Scheele 277, 294.
Scheffer 2.
Schick 531.
Schill 654.
Schlippe 10.
Schlosser 2, 29, 31, 33, 38.
Schmidt 10.
Schönbein 21.
Schrader 595.
Schrötter 112, 636.
Schulz 77.
Schulze 516, 536, 611.
Schwann 515 f.
Schweigger 99.
Scudamore 351.
Seebeck 23, 42, 44, 55, 57, 60, 75 ff.
Ségalas 360, 363.
Senarmont, v. 646 f.
Sering 659.
Seringe 620.
Sérullas 237 f., 387, 404, 568.
Soltmann 334, 397.
Sonnenschein 10.
Soulavie 619.
Souberian 539.
Sprengel 36 f.
Stadion 285 f.
Stromeyer 34, 68, 95, 104, 355.

Taddei 238.
Talaske 643.
Tennant 535.
Thaer 10.
Thanlow 111.
Thénard 11, 23, 78, 82, 264, 510.
Thilenius 32 f.
Thomson 66, 78, 90, 142, 155.
Tiedemann 350.
Tiemann 659.
Tredgold 470.
Trolle-Wachtmeister 174.
Trommer 10, 16, 516, 558.
Trommsdorf 626.
Turner 454.

Unverdorben 277.
Ure 66, 78, 479.

Vauquelin 129, 360, 363.
Ventzke 514, 521, 539.
Virchow 10, 659.
Vogel, A. 351, 456, 458.

Wache 479.
Ward 560.
Weber 10, 104.
Wedding 10.
Weiss 23 f., 38, 44 f., 58, 63, 75, 104, 126, 197.
Weltzien 467.
Werther 10, 652.
Wiedemann 10, 112, 663.
Wiggers 638.
Winckel, v. 10.
Wittstock 580.
Wöhler 19, 21, 65, 69, 70, 78, 104, 107 f., 237, 240, 252, 371, 399, 425, 432, 454.
Wolff 265.
Wollaston 68, 89, 137, 149, 532 f., 602, 633.

Zeise 19.
Zinken 230, 461.

Gedruckt in der Königlichen Hofbuchdruckerei von E. S. Mittler & Sohn,
Berlin SW., Kochstrasse 68—71.

Zu Abhandlung 2: „Über das Verhältniſs zwischen de
und der Krystallform arseniksaurer und
Fig. 1-18.

Saures arseniksaures und phosphorsaures Kali. Saures arseniksaures und phosph

Fig. 1.

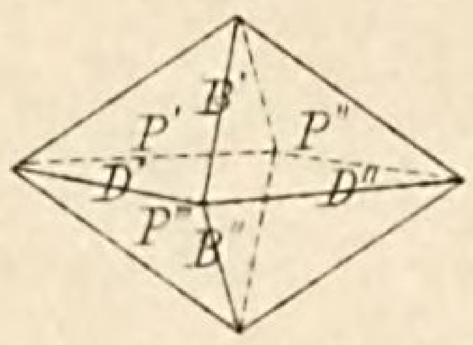


Fig. 2.

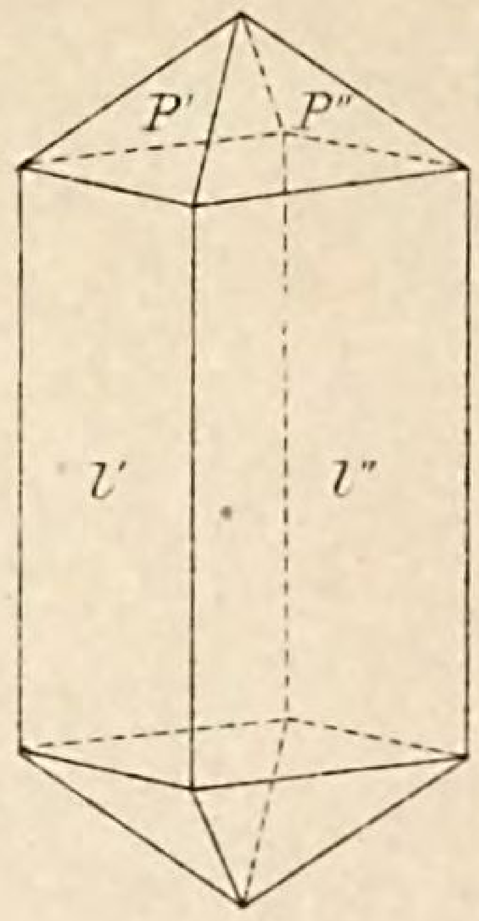
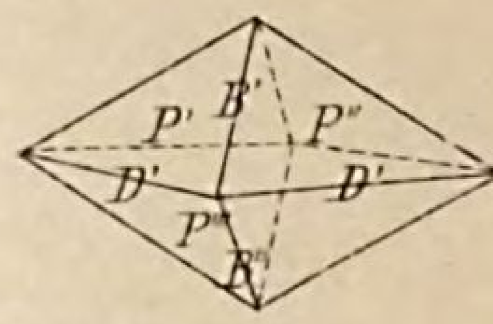


Fig. 3.





Arseniksaures und phosphorsaures Ammoniak.

Fig. 5.

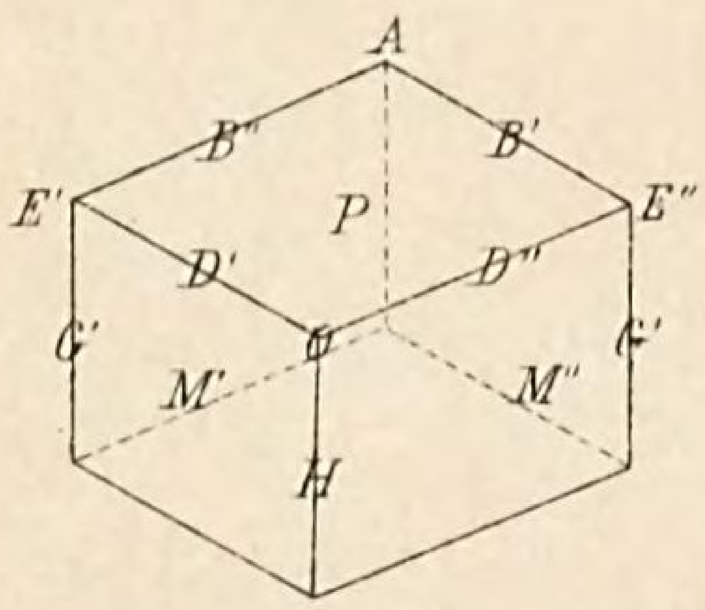


Fig. 6.

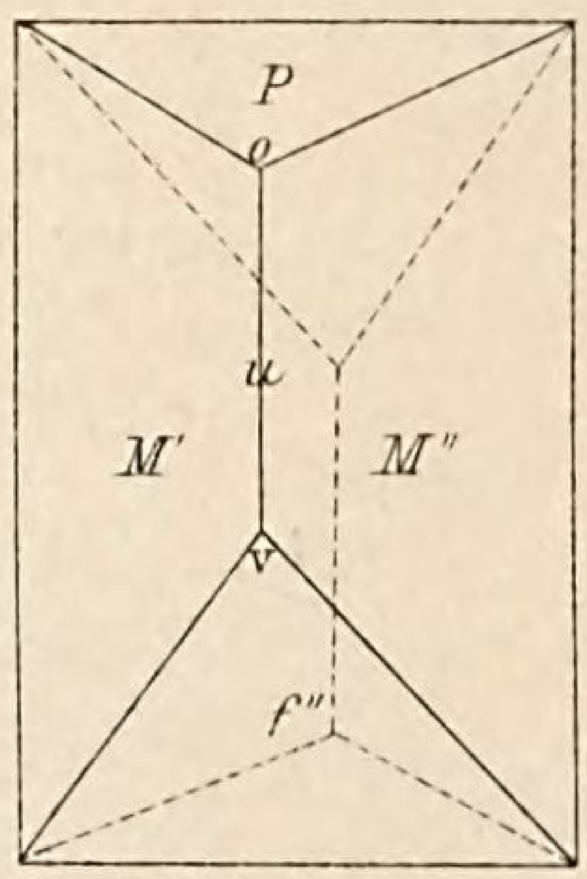
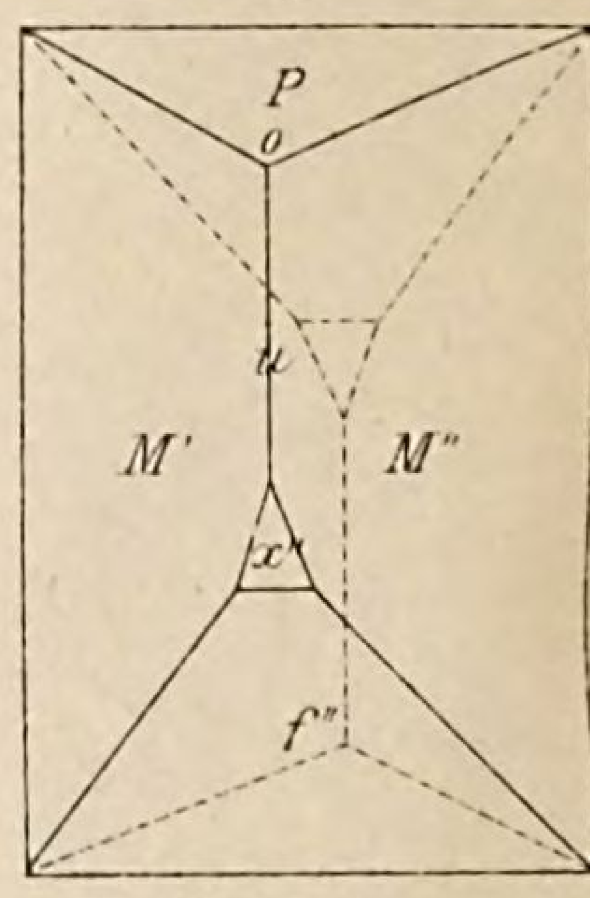
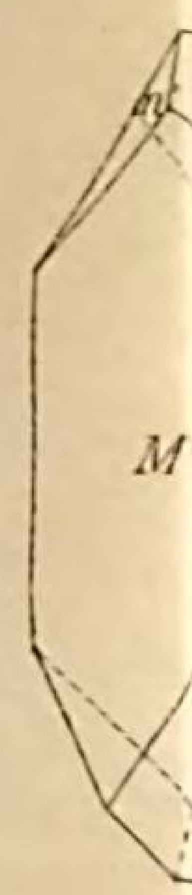


Fig. 7





Arseniksaures und phosphorsaures Natron.

Fig. 10.

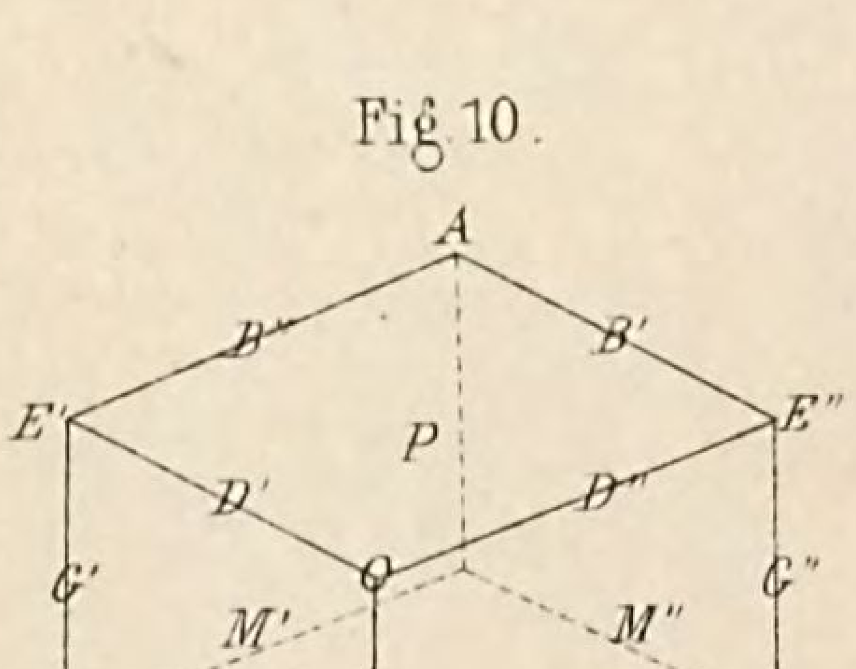


Fig. 11.

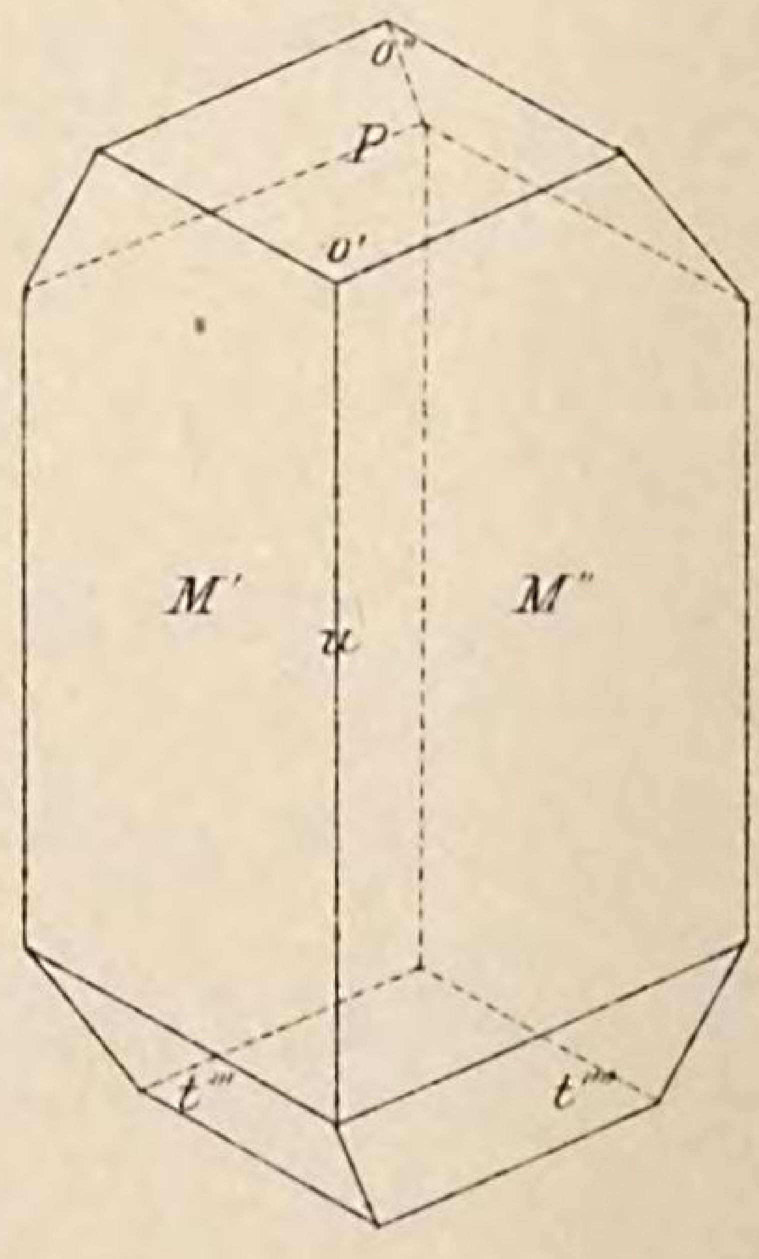
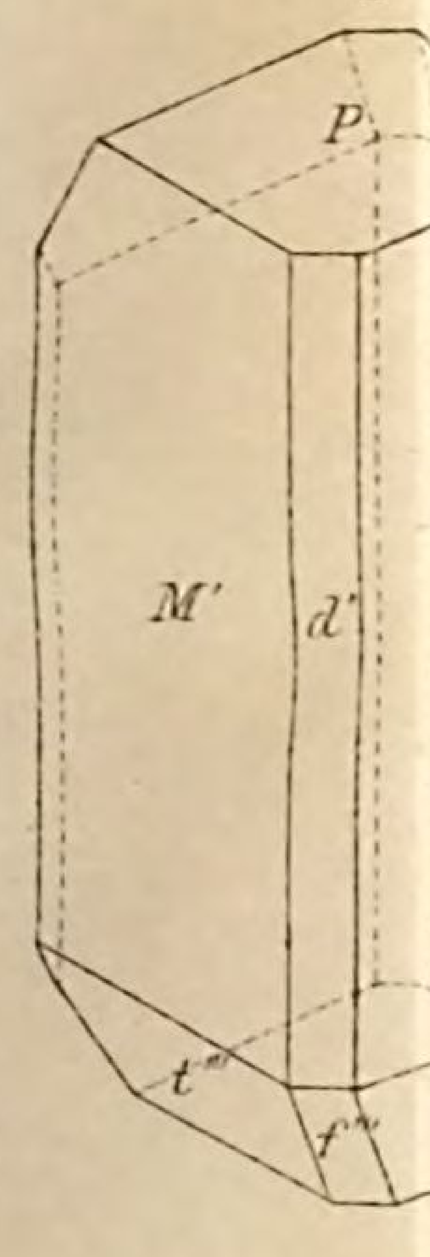


Fig. 1



Verlag d. Kgl. Hofbuchhandlung v. E. S. Mittler & Sohn Berlin, Kochstr. 68-70.

…r chemischen Zusammensetzung
…phosphorsaurer Salze."

…orsaures Ammoniak.

Fig. 4.

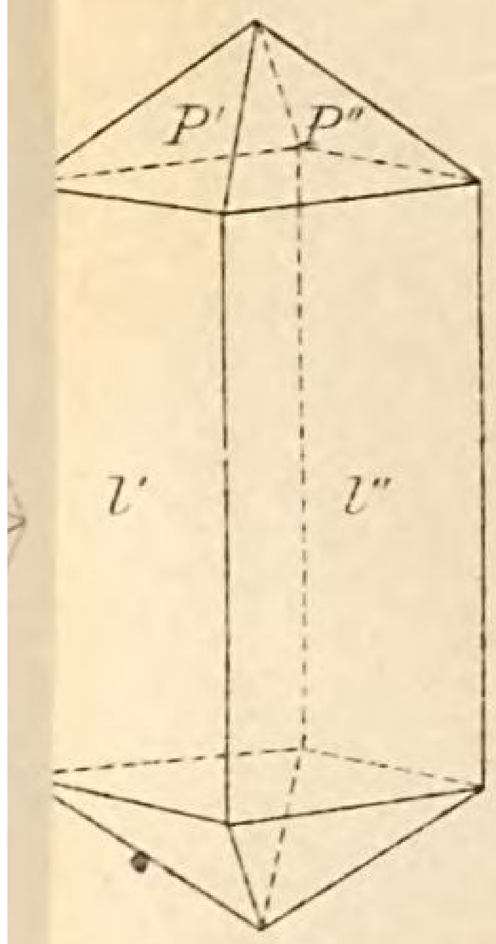


Fig. 14.

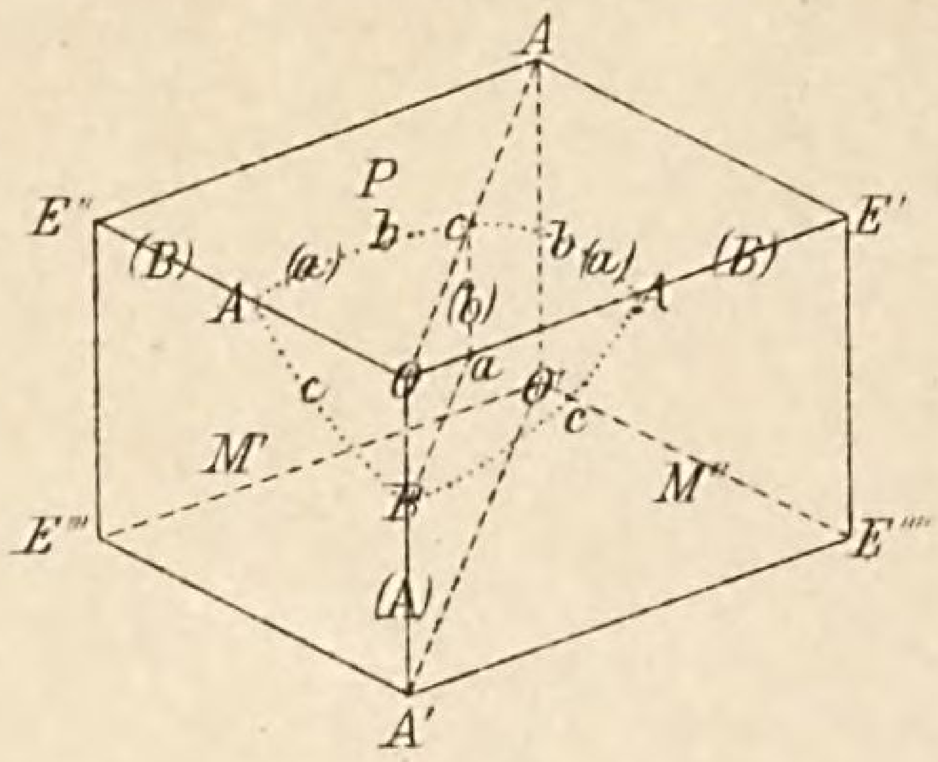


Fig. 15.

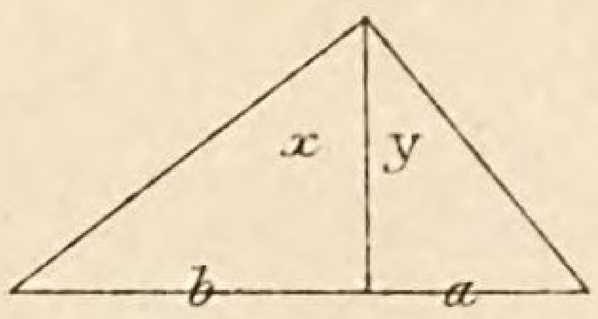


Fig. 16.

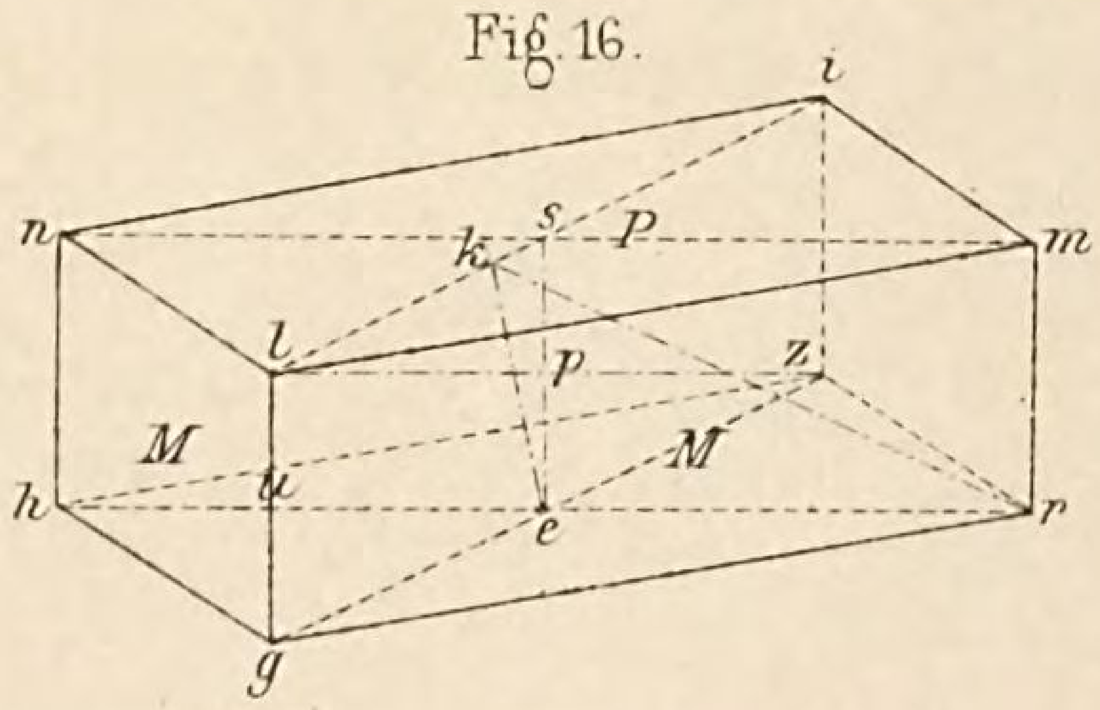


Fig. 8.

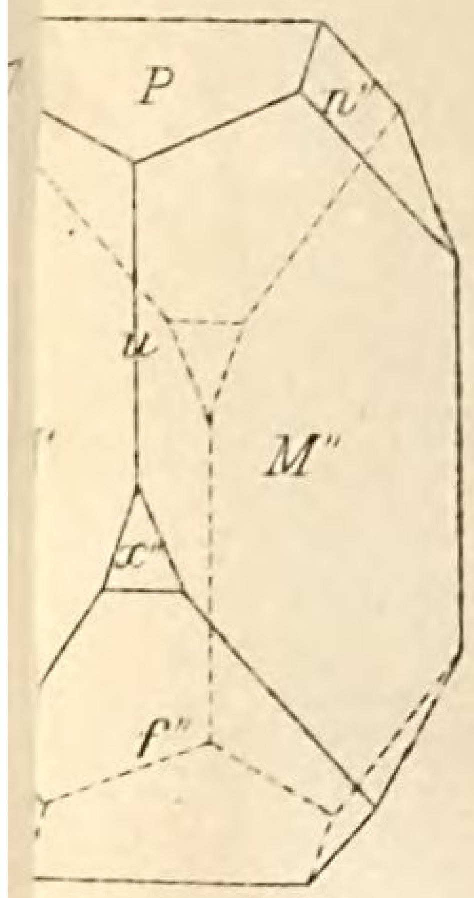


Fig. 9.

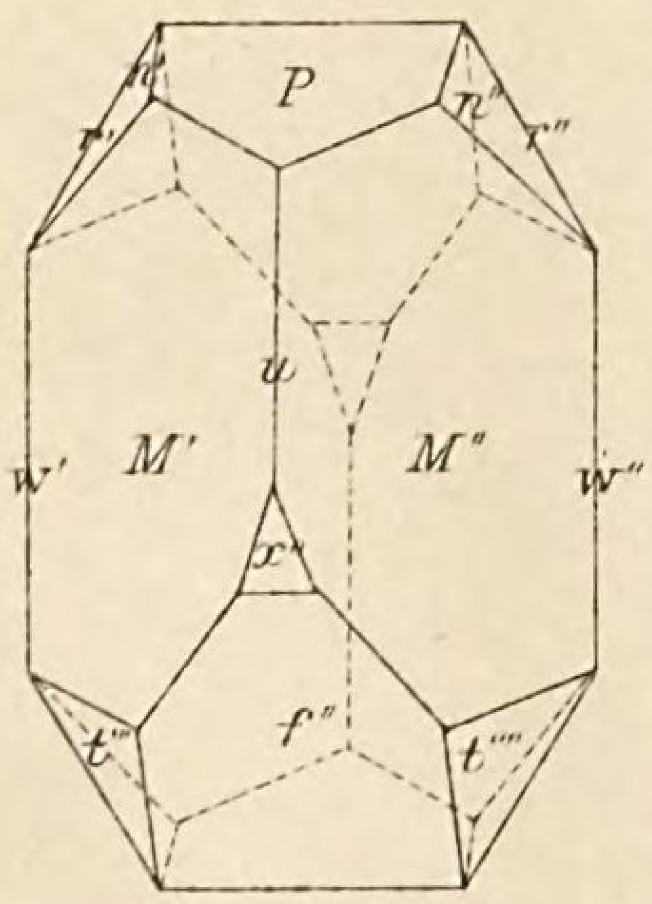
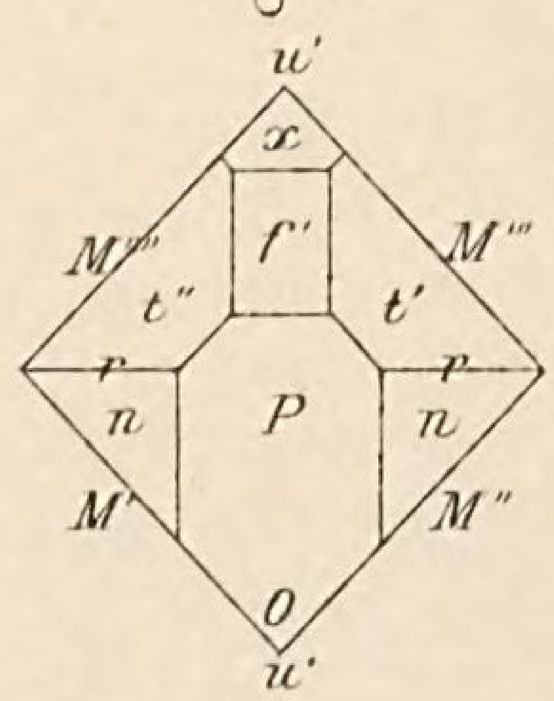


Fig. 17.



12.

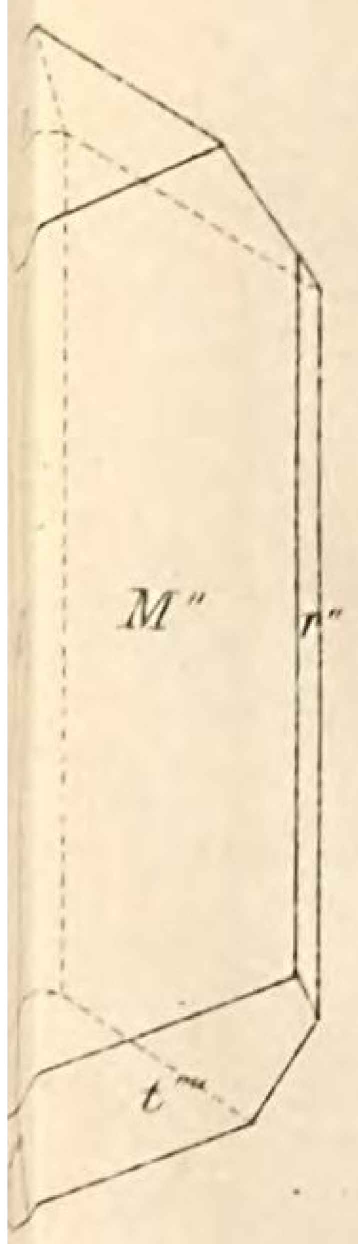


Fig. 13.

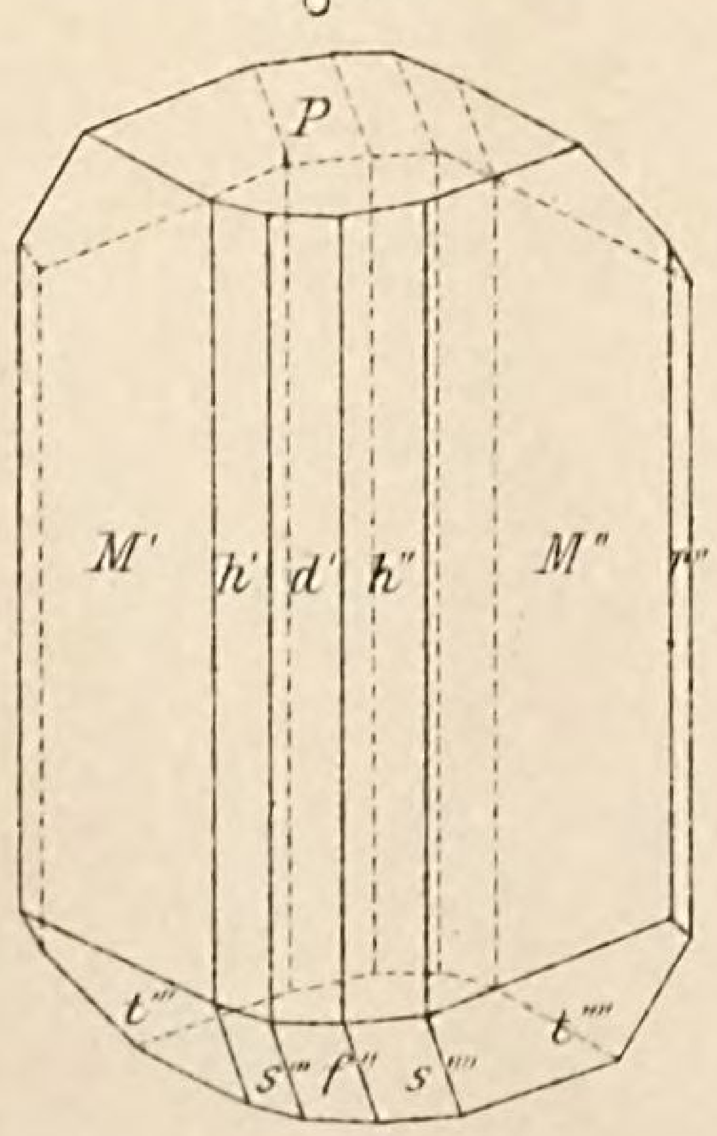
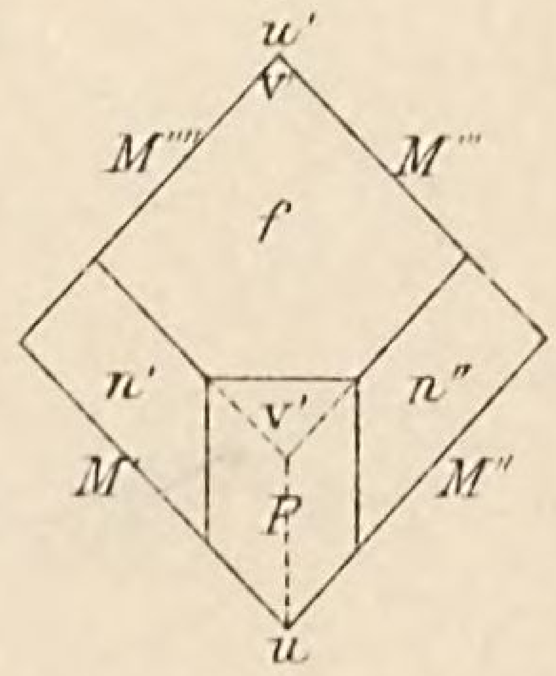


Fig. 18.



Lith. Anst. u. Steindr. v. C. L. Keller, Berlin S.

Arseniksaures und phosphorsaures Natron.

Fig. 19.

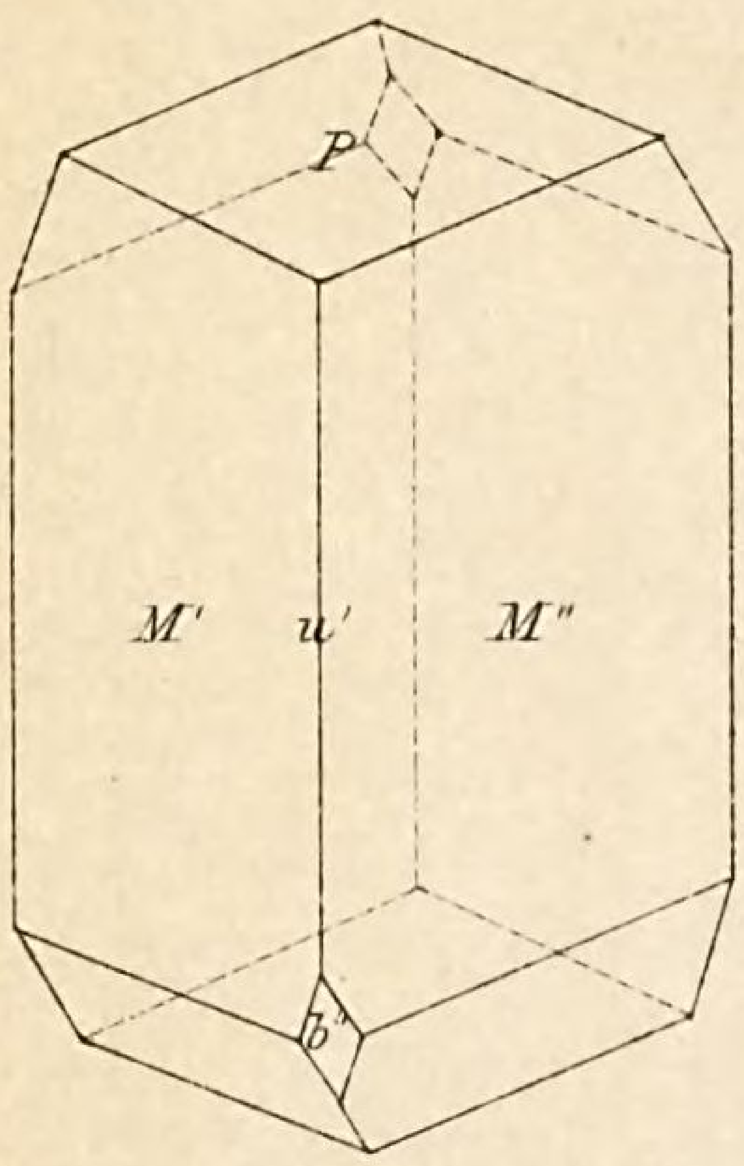


Fig. 20.

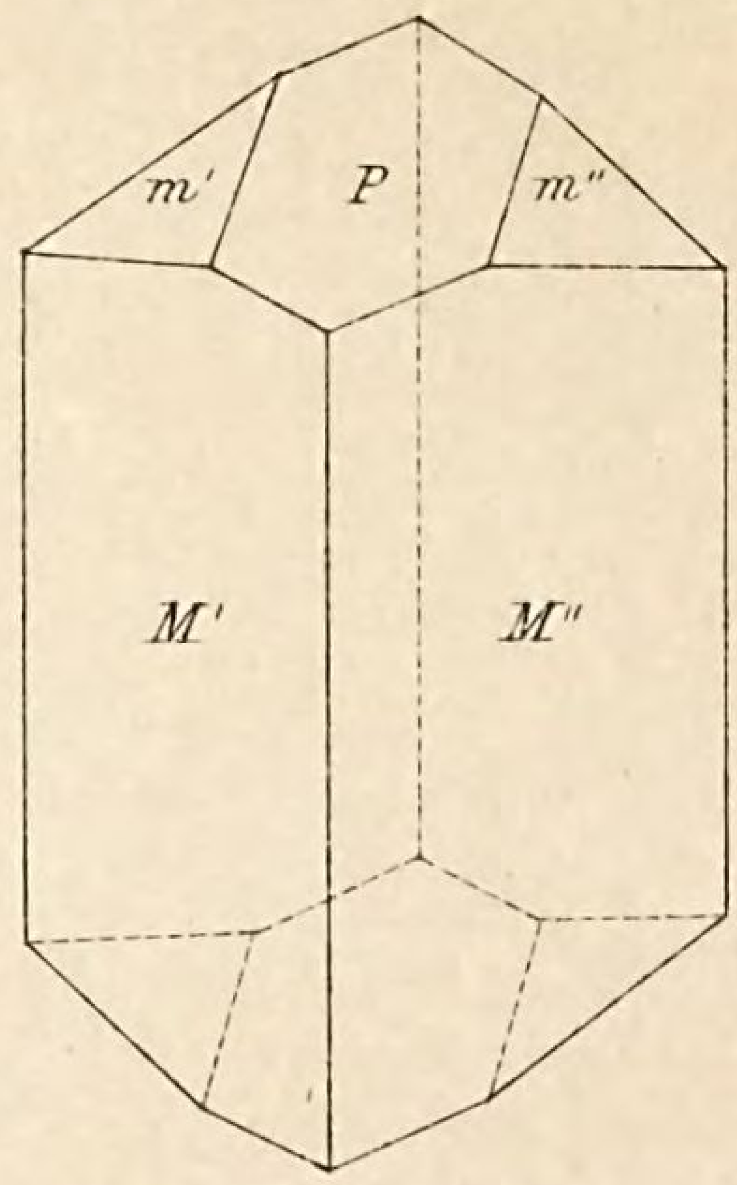
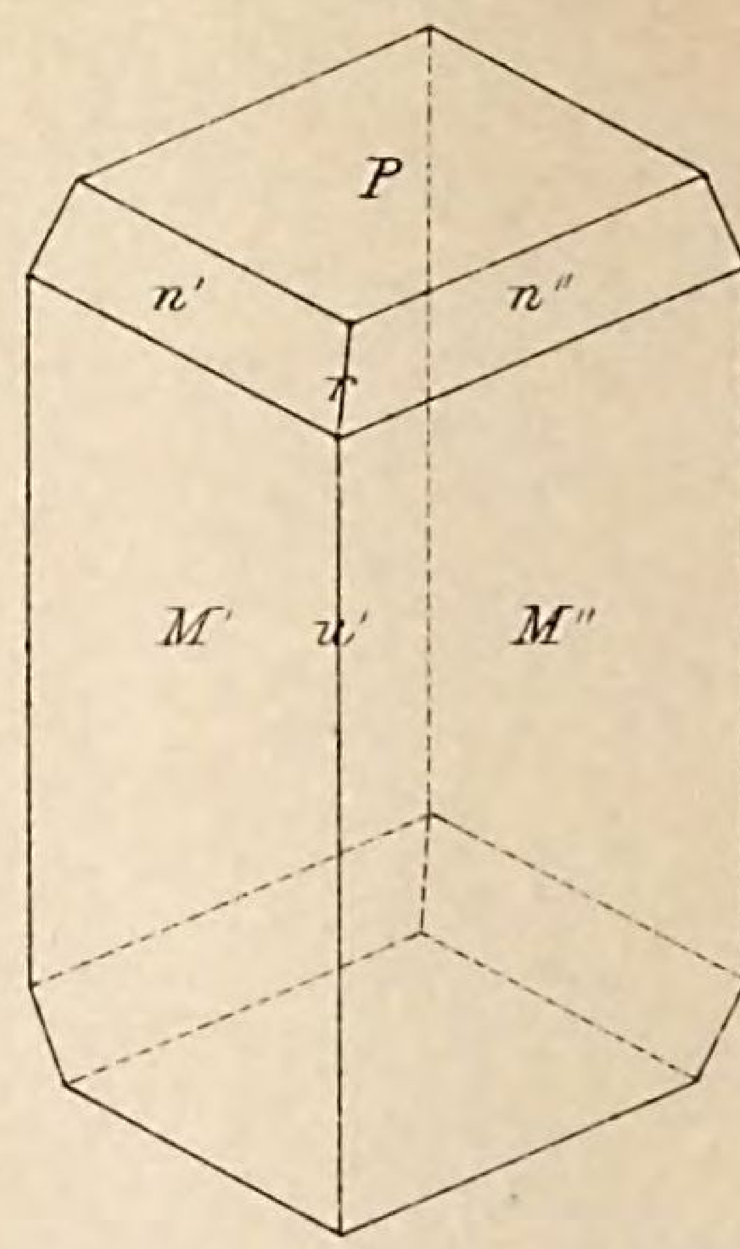


Fig. 21.



Fi

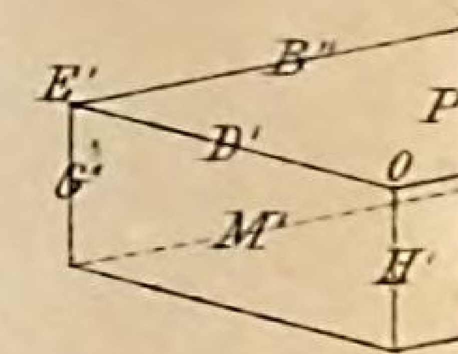
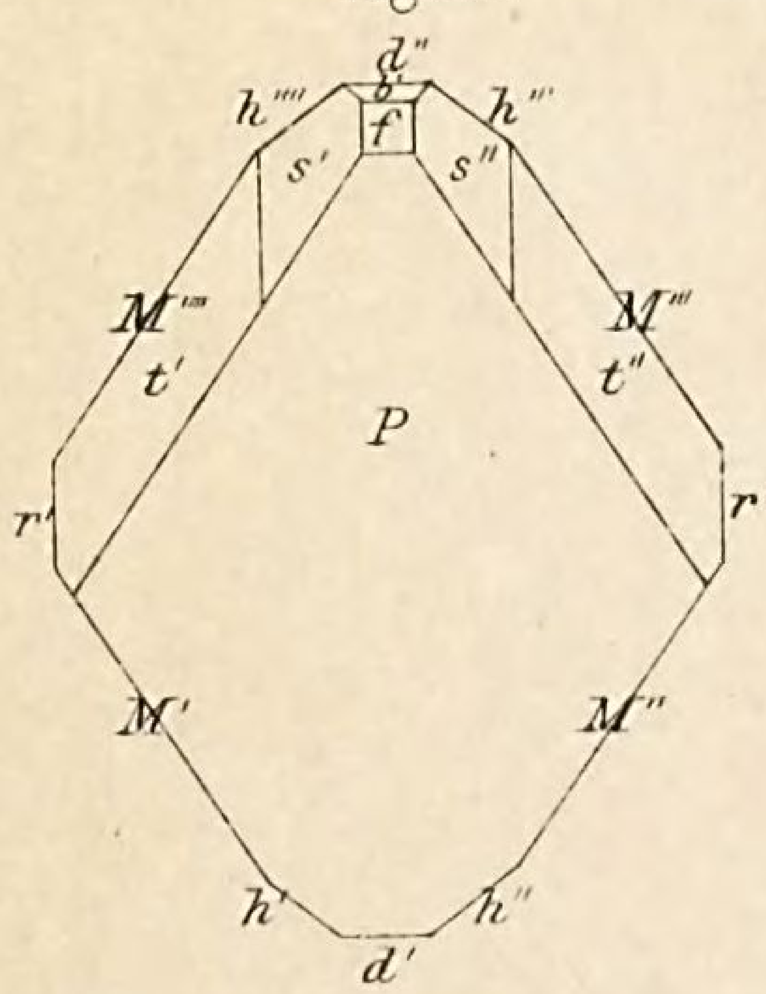


Fig. 22.



Arsenik und phosphorsaures Kali-Natron.

Fig. 28.



Fig. 29.

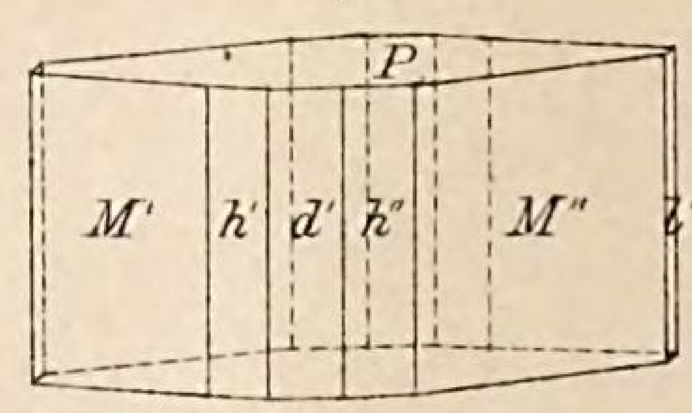


Fig. 30.

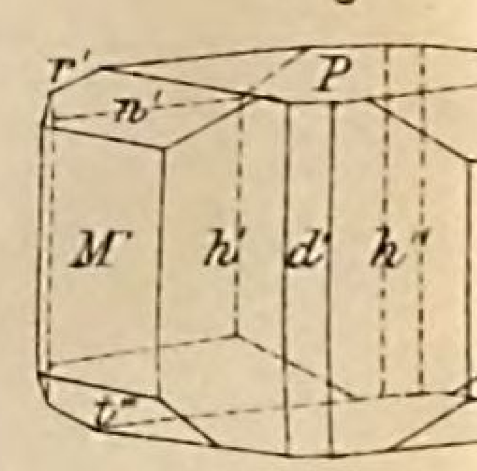


Fig. 43.

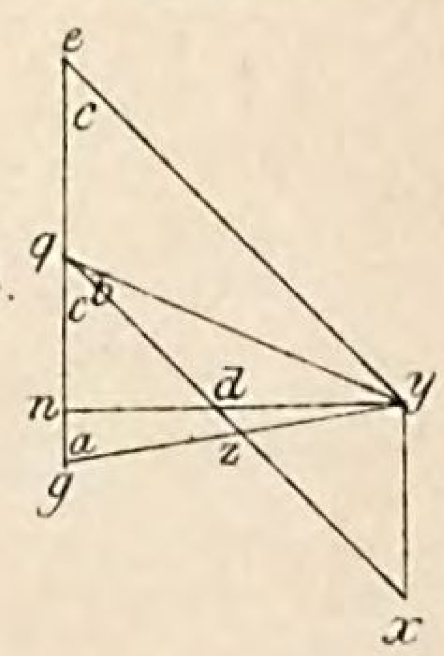
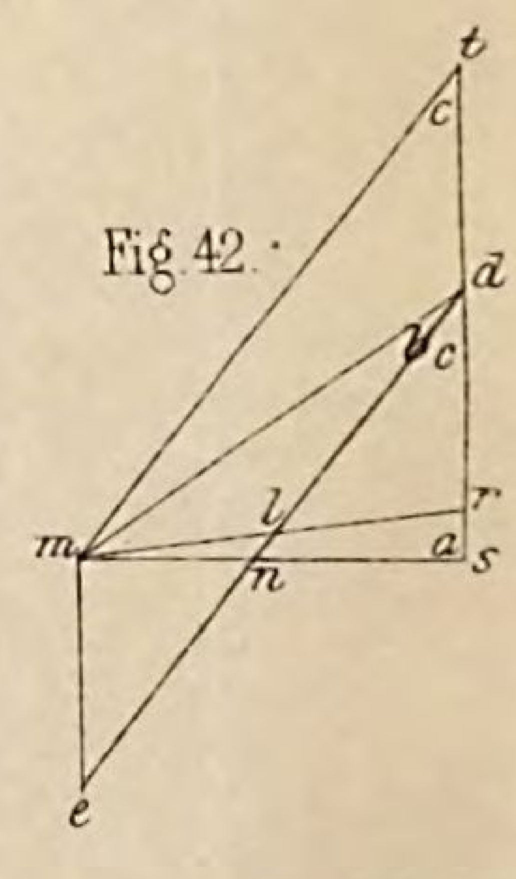


Fig. 42.



Saures phosphorsaures und arseniksaures Natron.

Fig. 34.

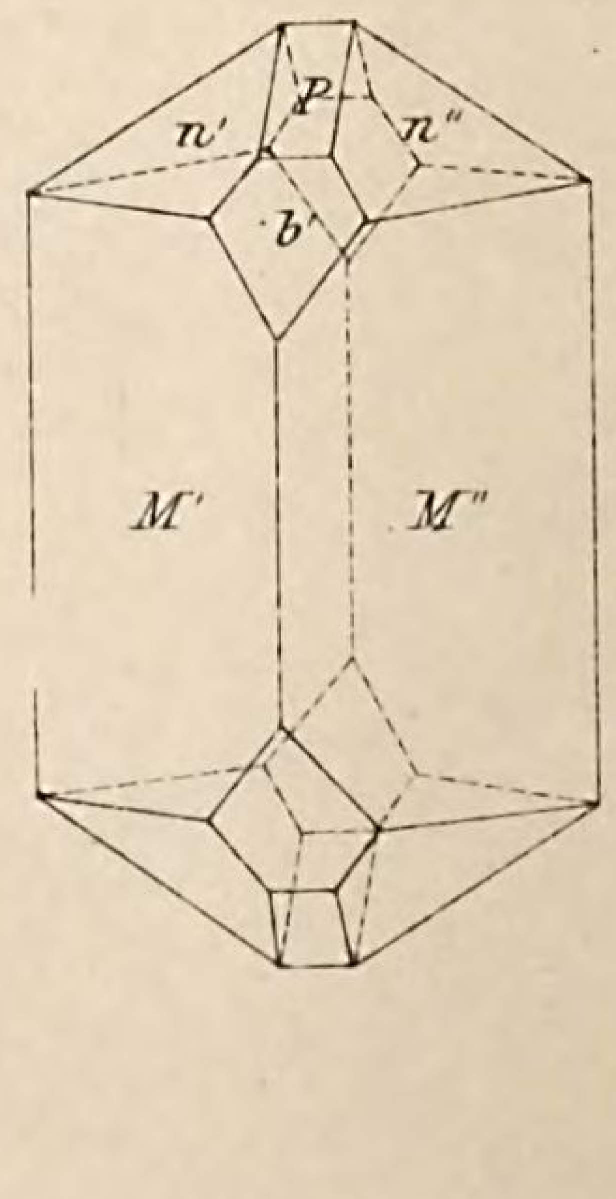


Fig. 32.

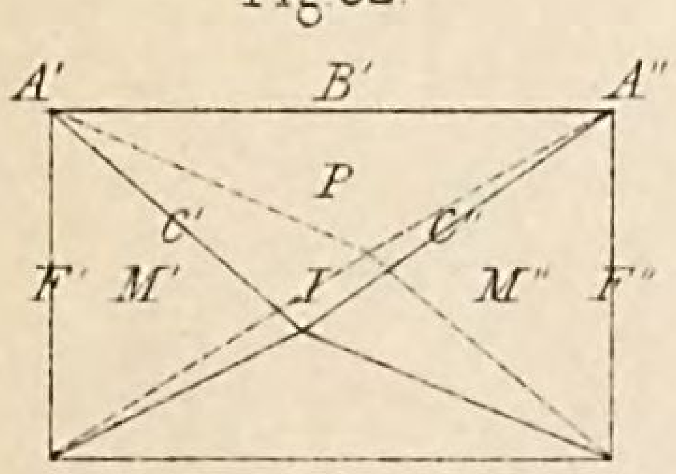


Fig. 33.

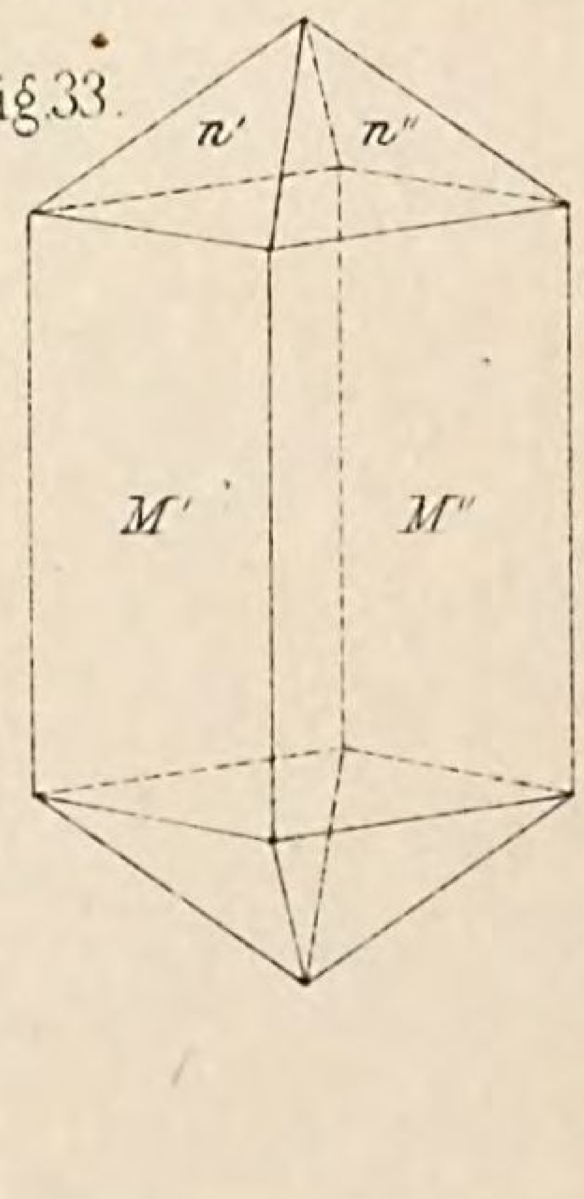
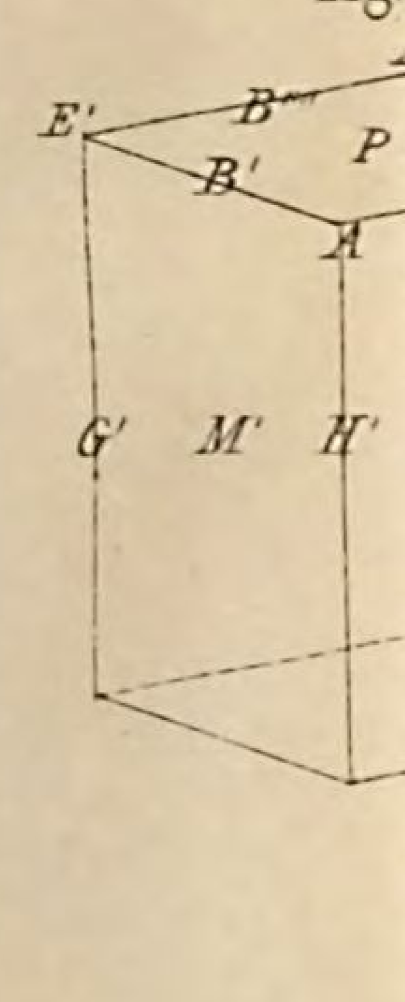


Fig.



Verlag d. Kgl. Hofbuchhandlung v. E. S. Mittler & Sohn. Berlin, Kochstr. 68-70.

Arseniksaures und phosphorsaures Natron-Ammoniak.

…23.

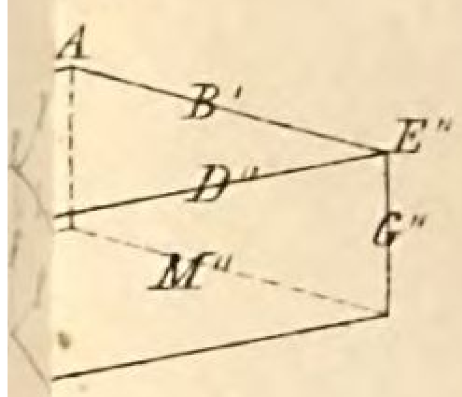


Fig. 24.

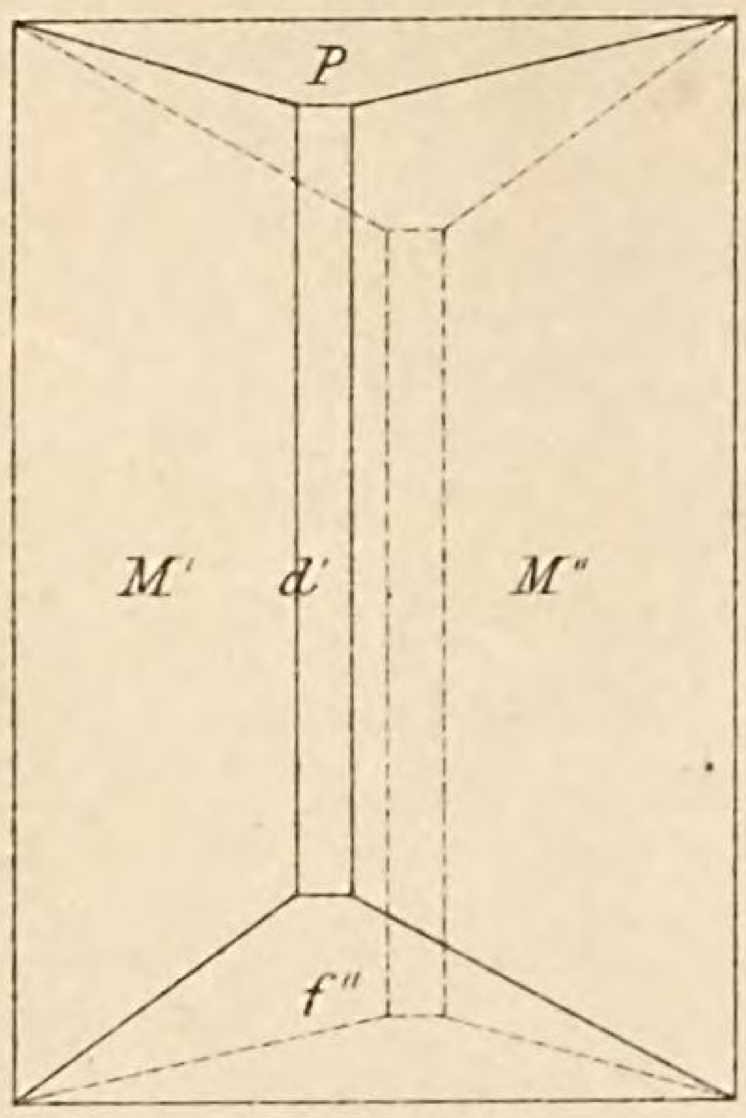


Fig. 25.

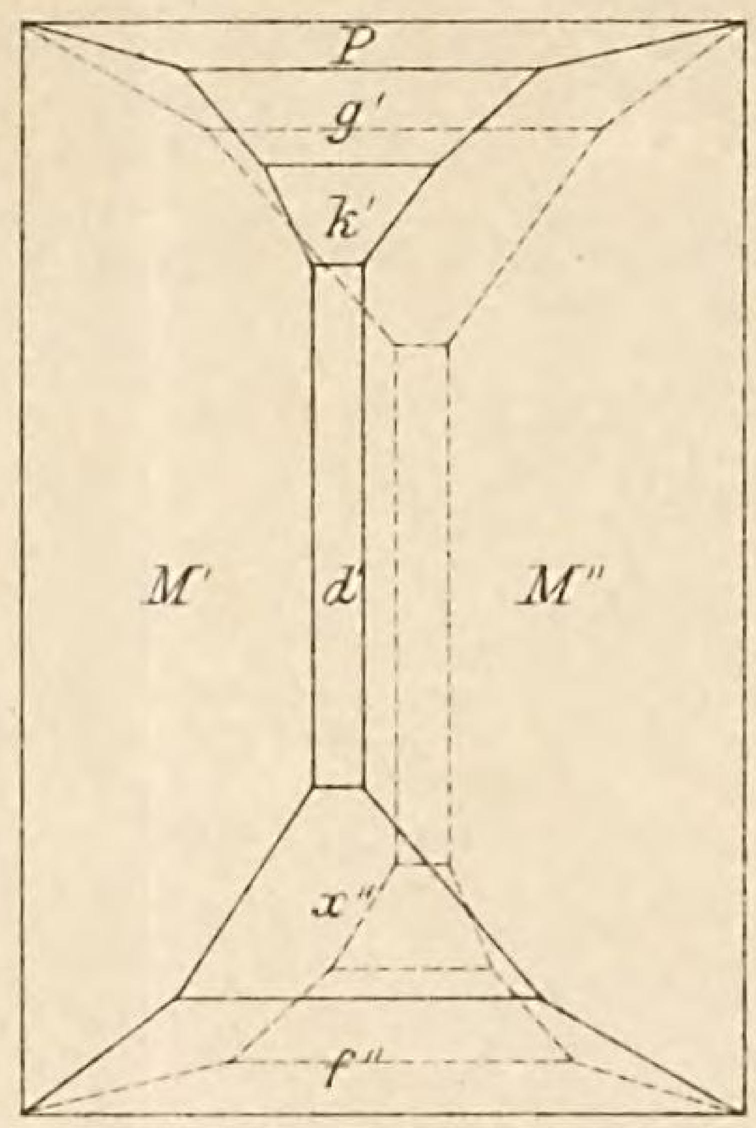
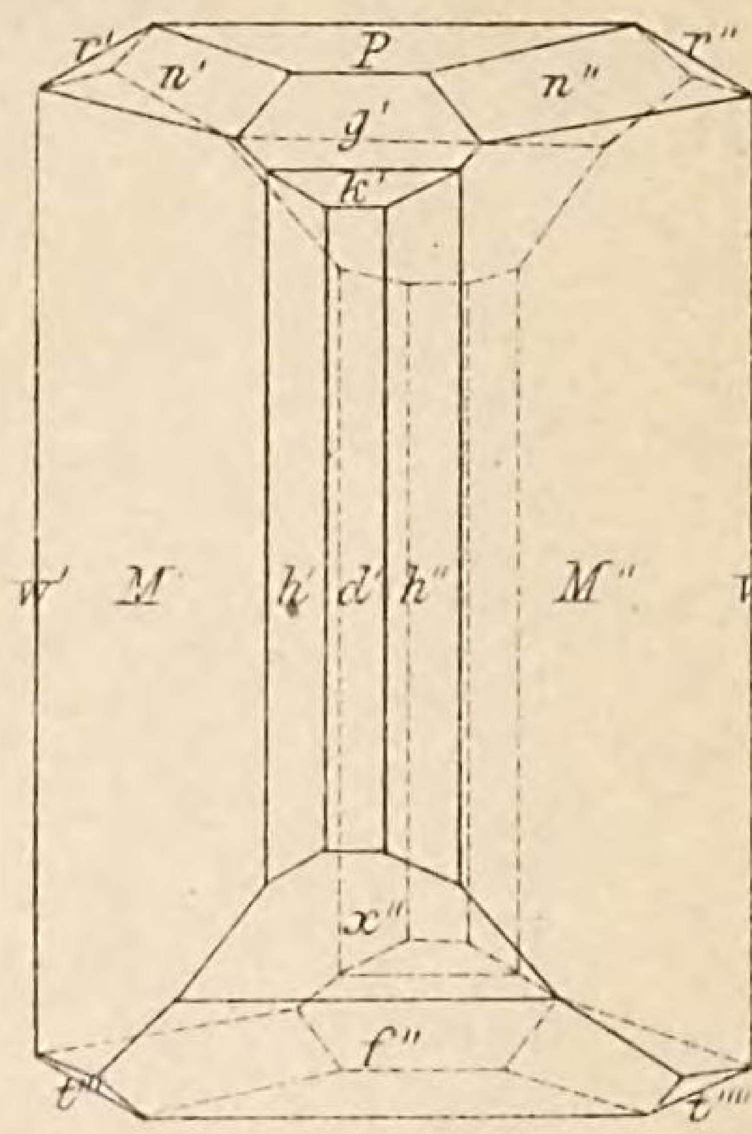


Fig. 26.



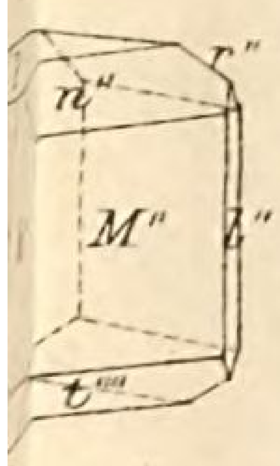


Fig. 31.

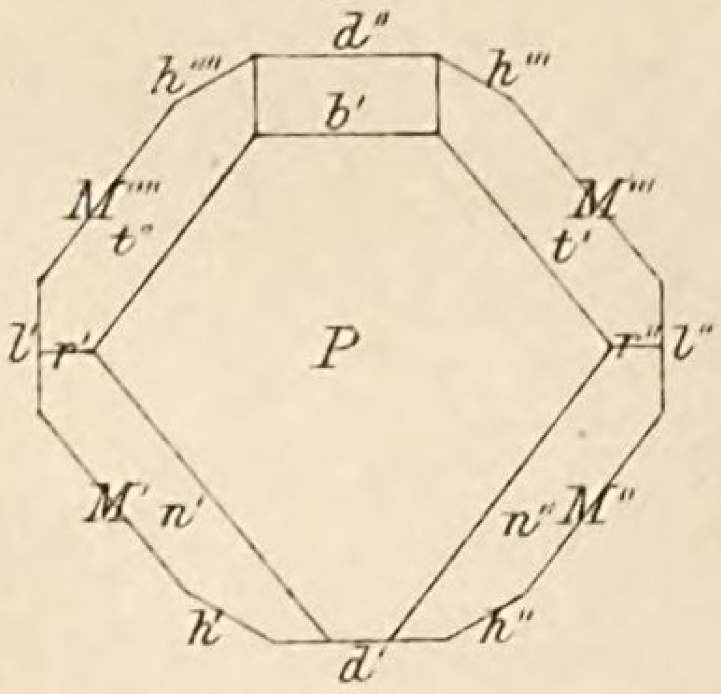


Fig. 40.

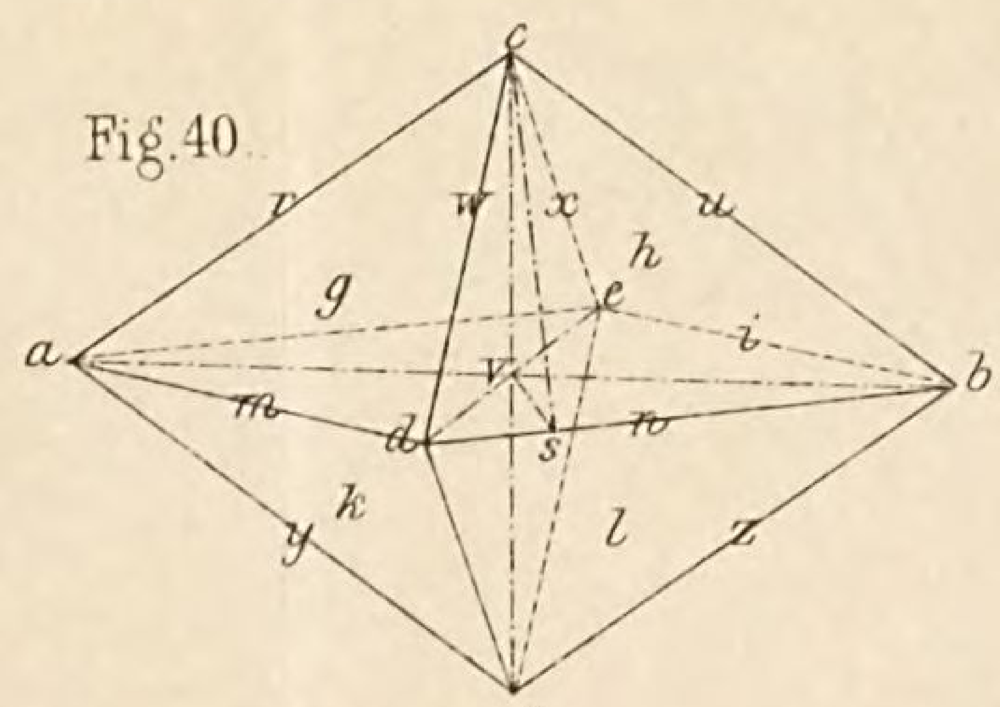


Fig. 39.

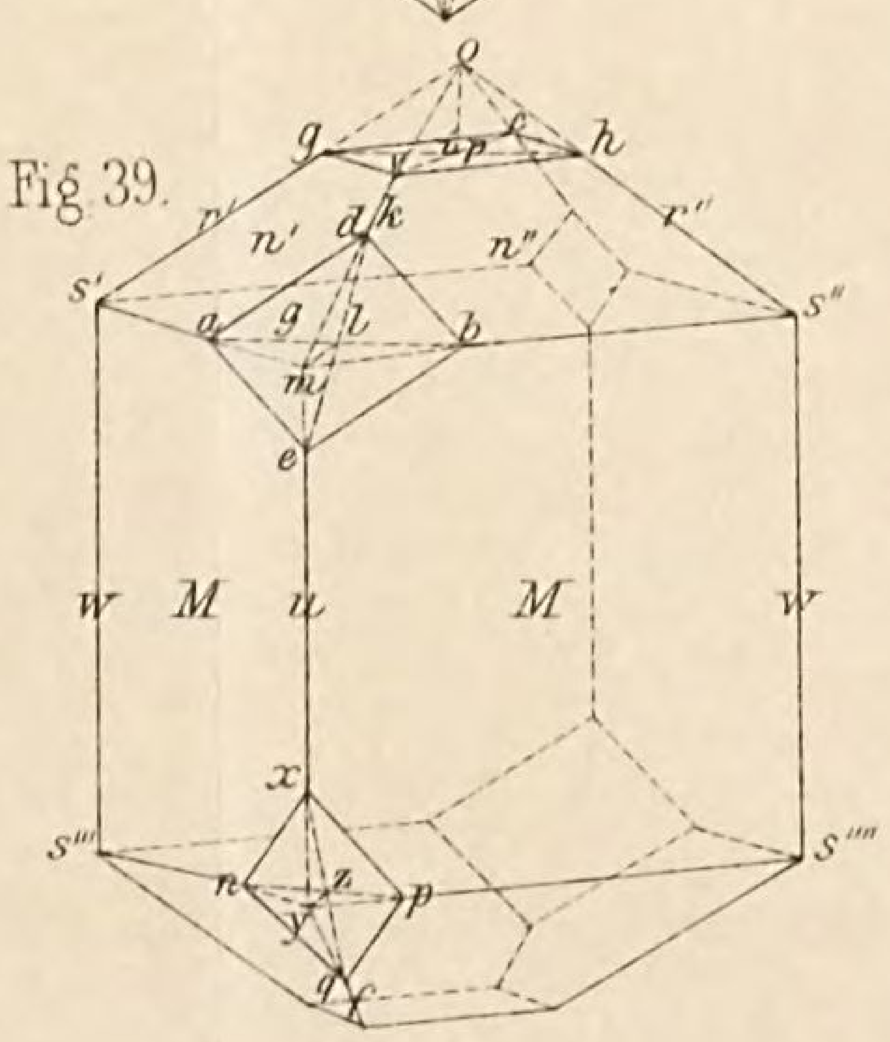


Fig. 27.

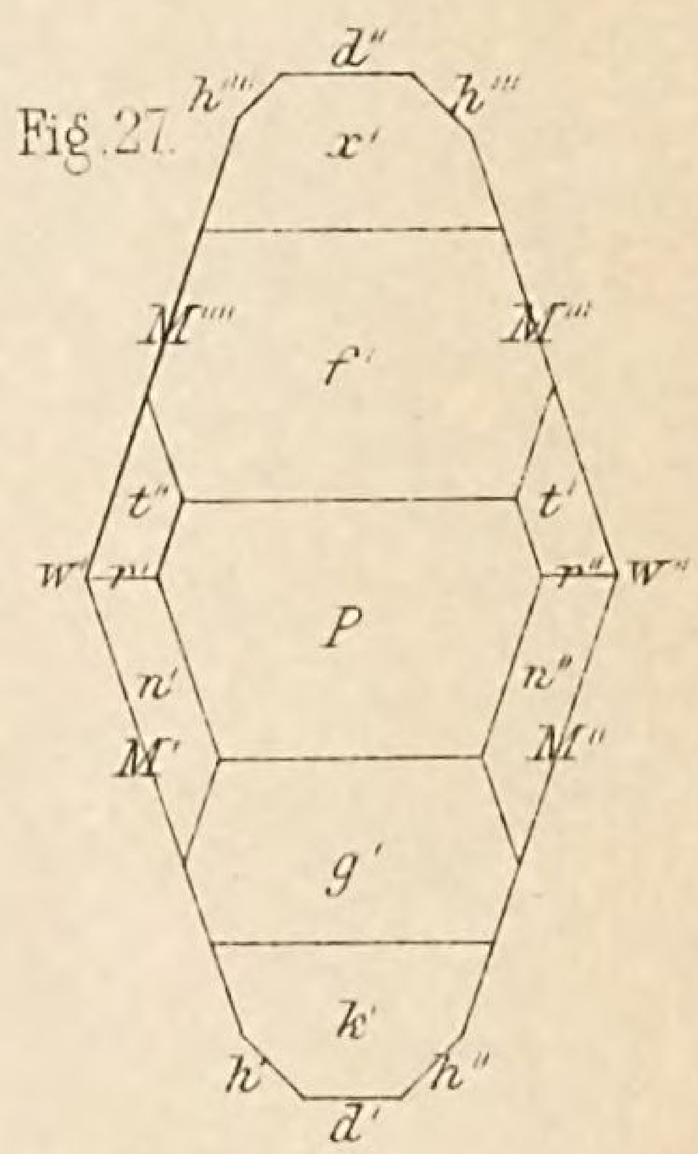
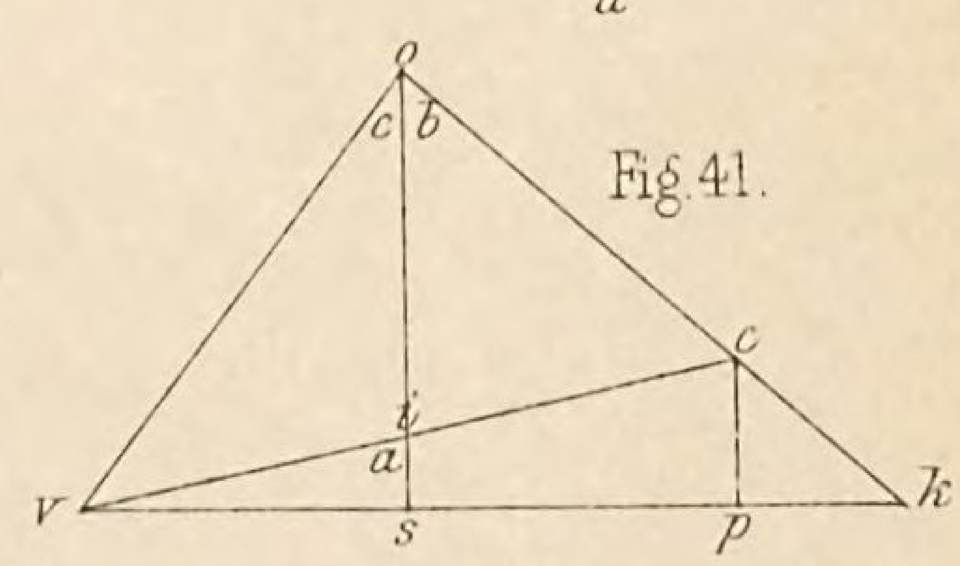


Fig. 41.



Saures phosphorsaures Natron.

…5.

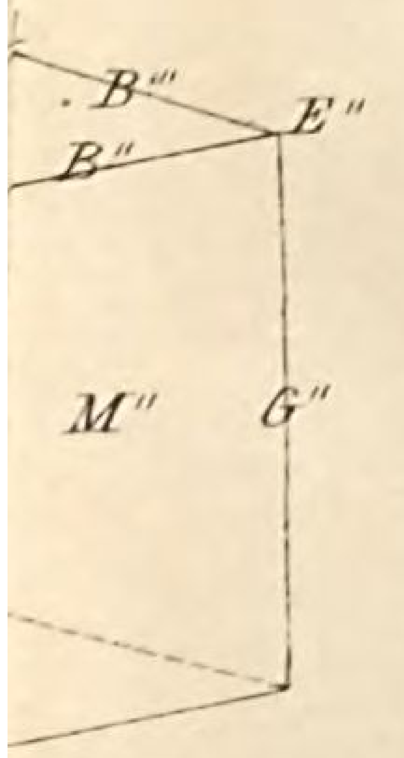


Fig. 36.

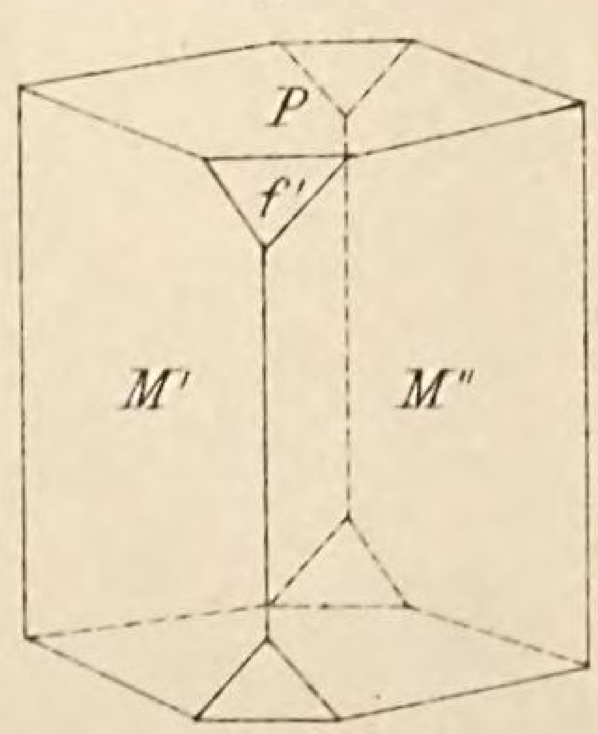


Fig. 37.

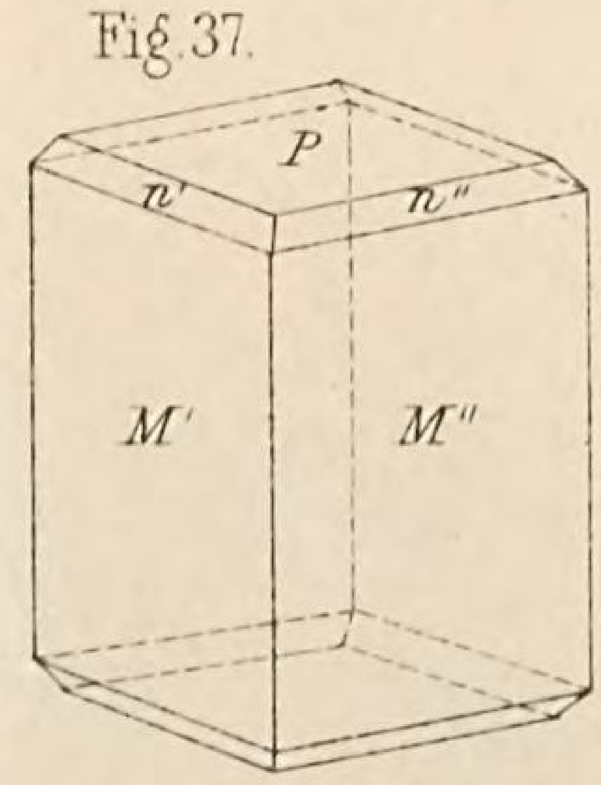
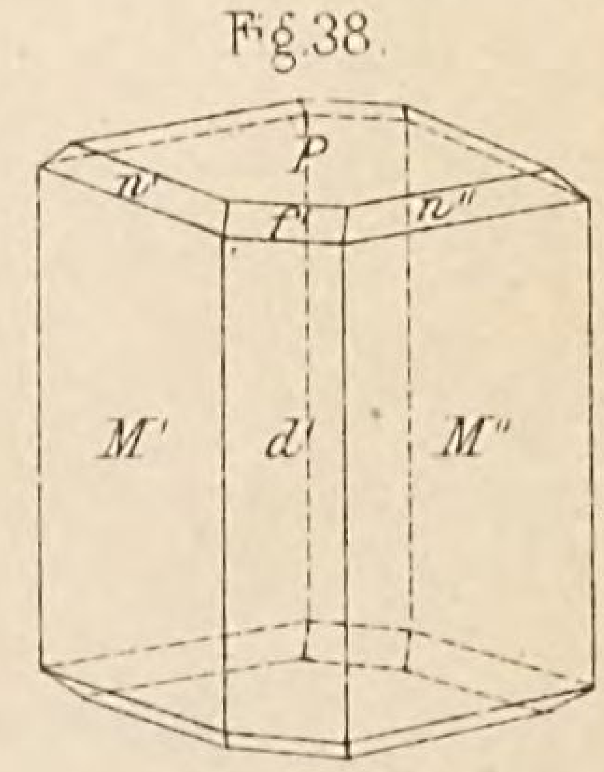


Fig. 38.



Lith. Anst. u. Steindr. v. C. L. Keller, Berlin S.

Zu Abhandlung 3: Über das Verhältniſs der Krystallformen zu den chemischen Proportionen.

a) Über die künstliche Darstellung der Mineralien aus ihren Bestandtheilen.

Fig. 1-5.

Krystallformen des Chrysoliths und Eisenoxydul-Silicats.

Fig. 1.

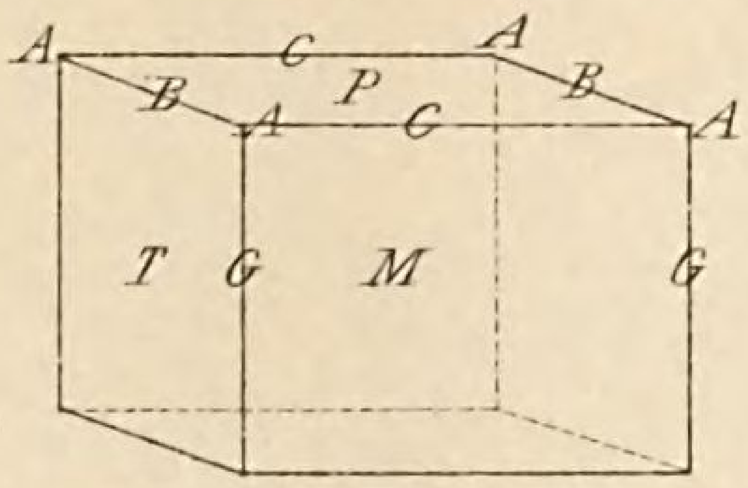


Fig. 2.

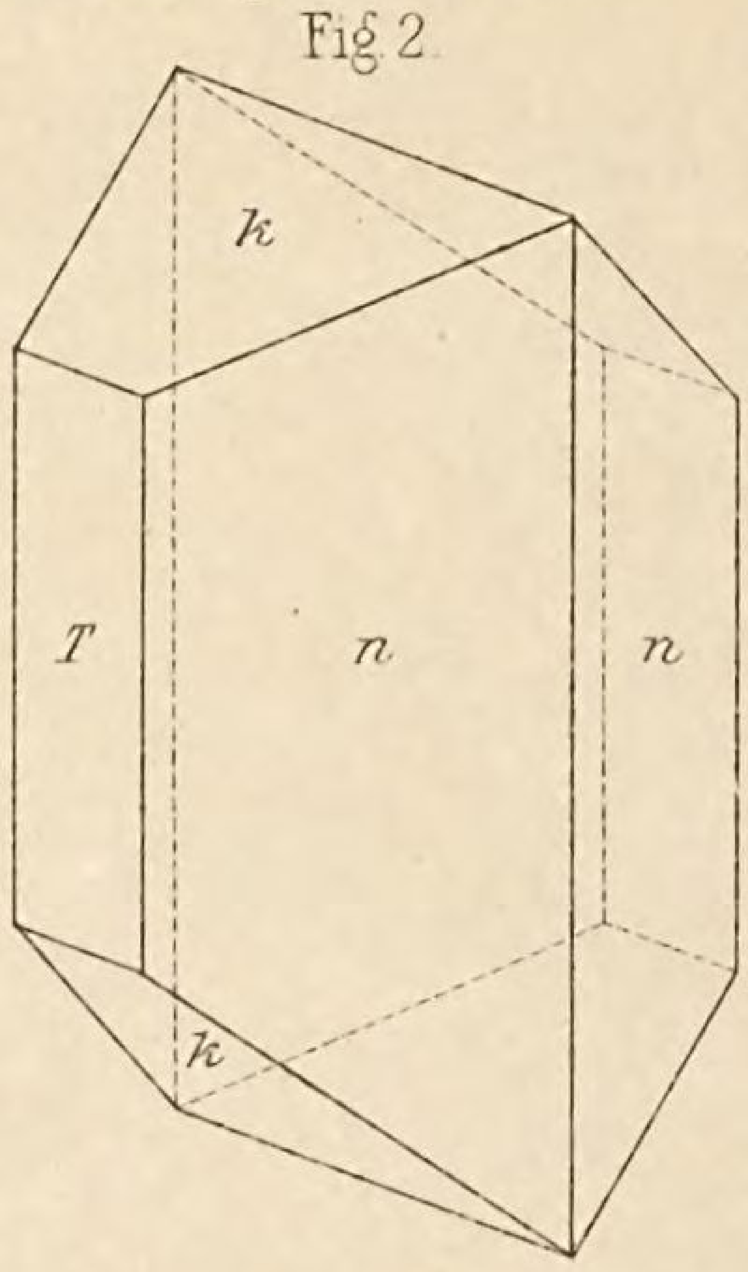


Fig. 3.

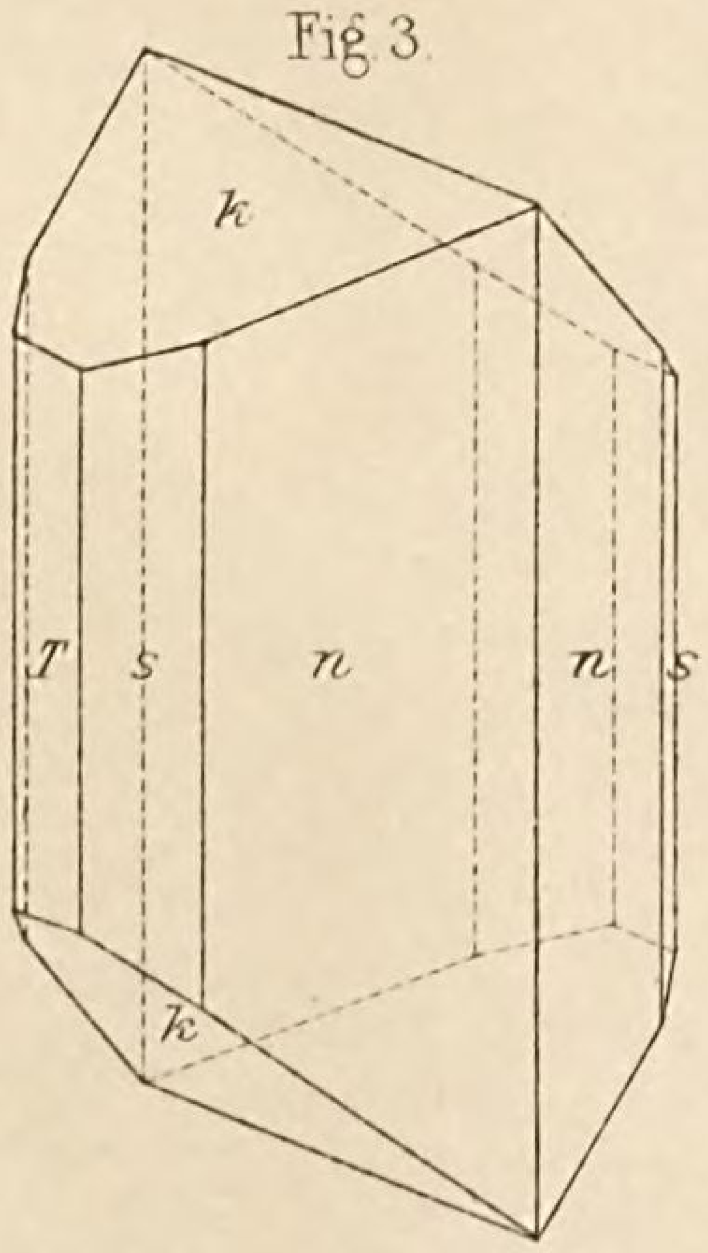


Fig. 4.

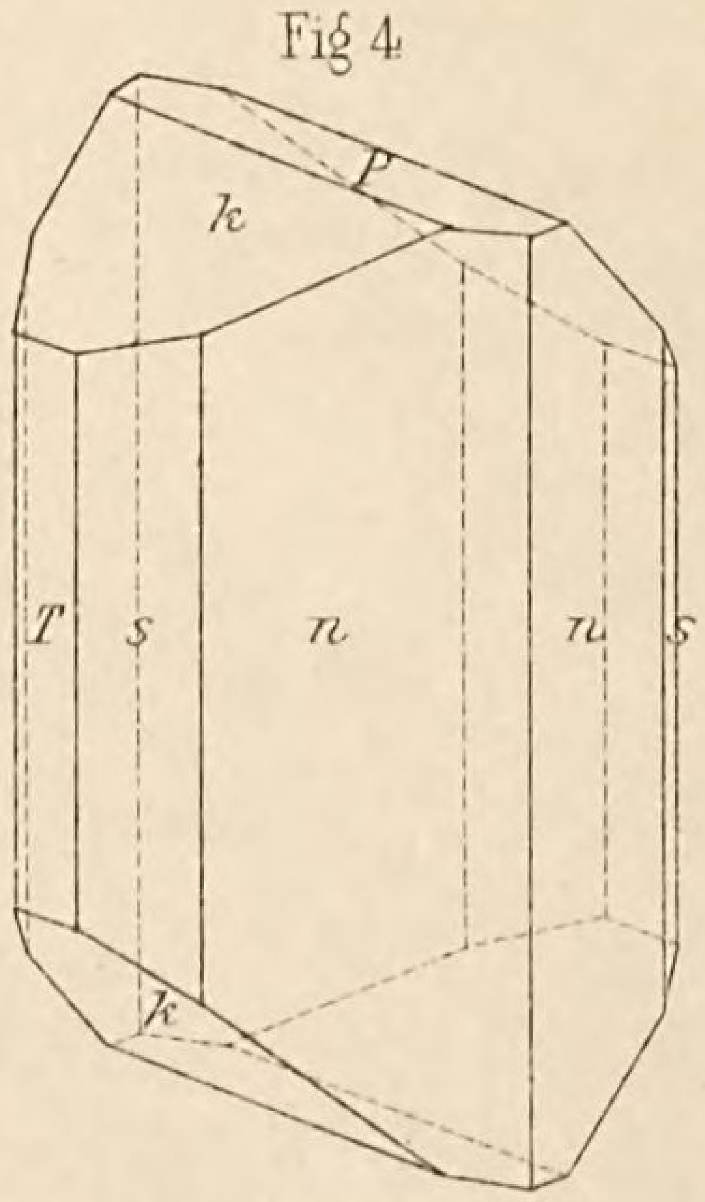
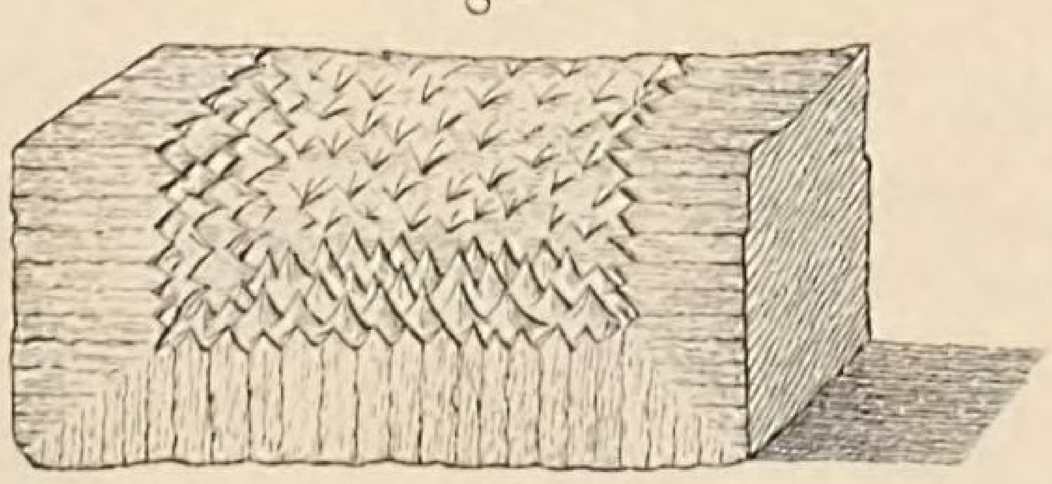


Fig. 5.



Verlag d. Kgl. Hofbuchhandlung v. E. S. Mittler & Sohn Berlin, Kochstr. 68-70.

Lith. Anst. u. Steindr. v. C. L. Keller, Berlin S.

Zu Abhandlung 3: Über das Verhältnifs der Krystallformen zu den chemischen Proportionen.

b) Über die Körper, welche in zwei verschiedenen Formen krystallisiren

Fig. 1-11.

Natürlicher und aus Auflösungen Krystallisirter Schwefel.

Fig. 1.

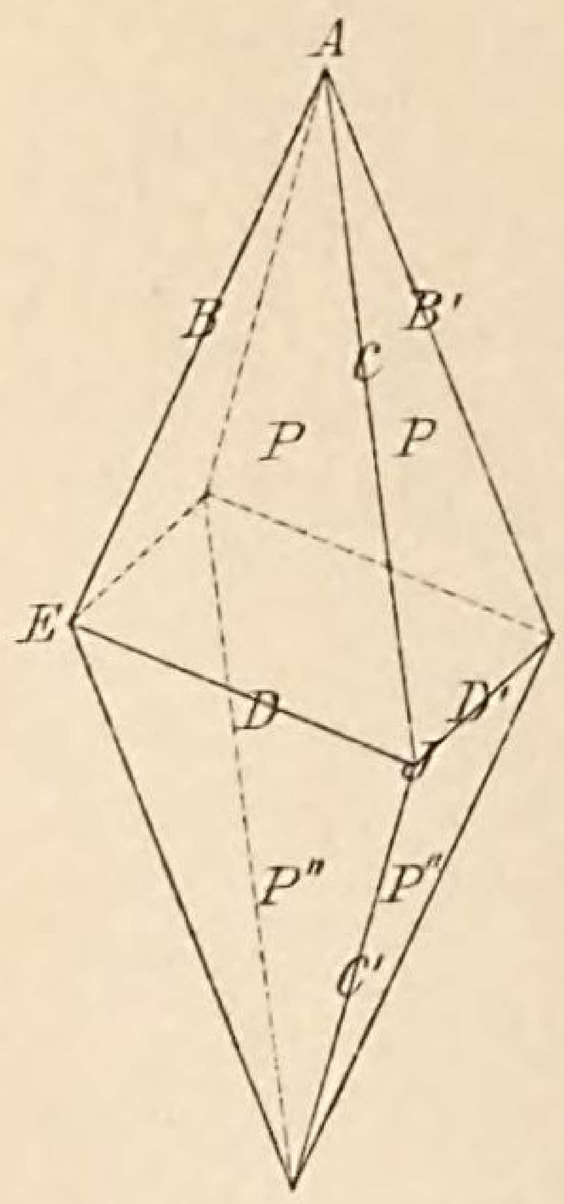


Fig. 2.

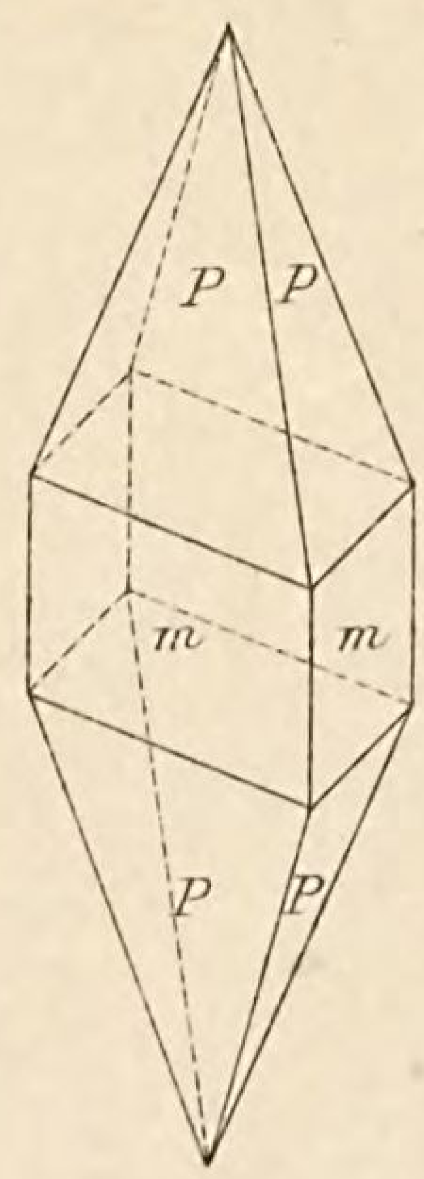


Fig. 3.

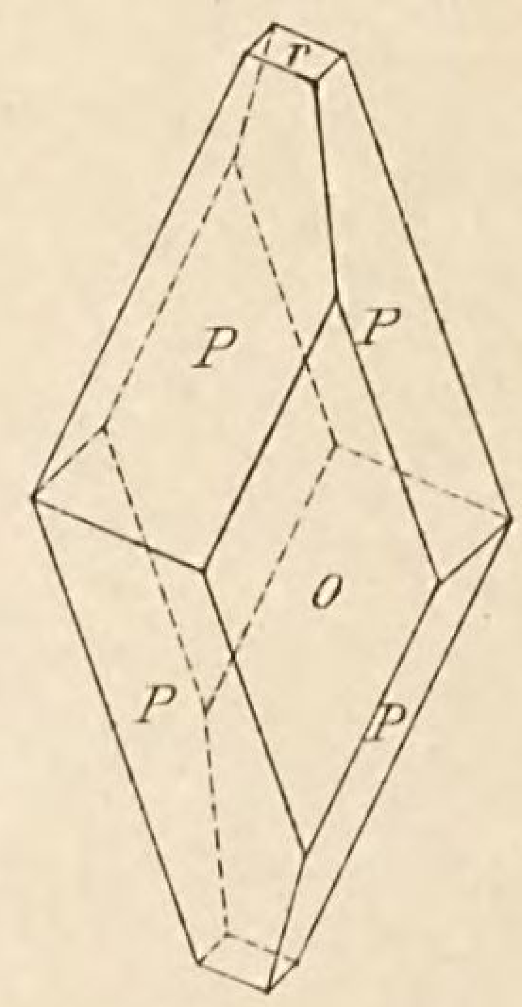


Fig. 4.

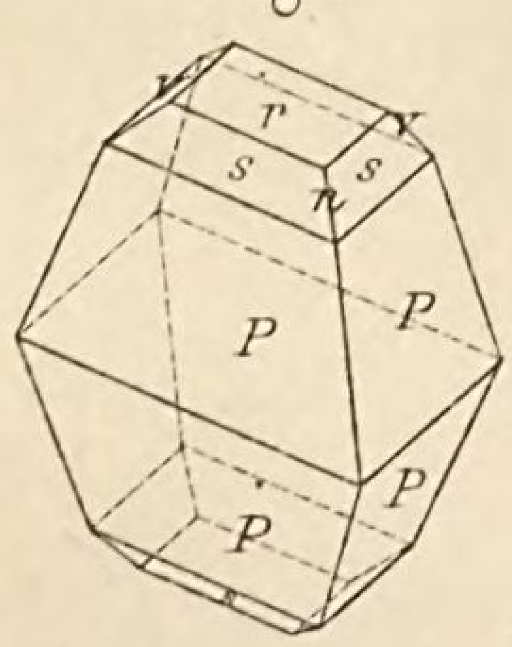


Fig. 5.

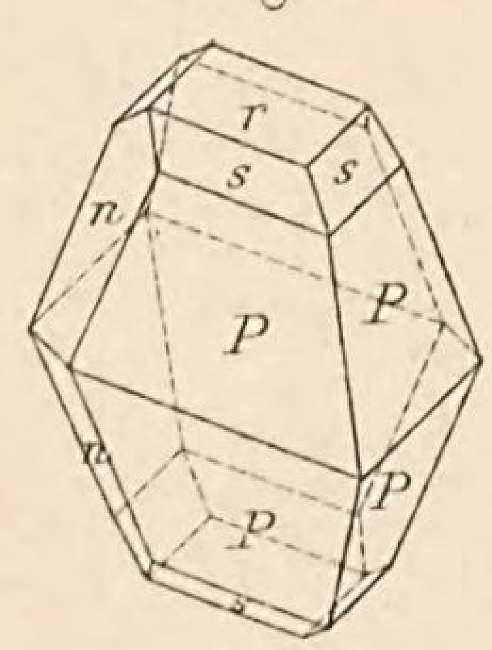
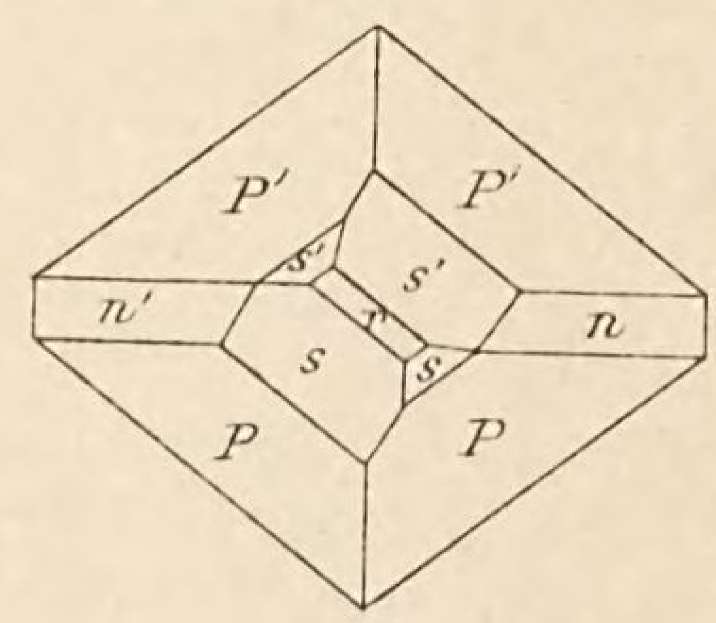


Fig. 6.



Geschmolzener Schwefel.

Fig. 7.

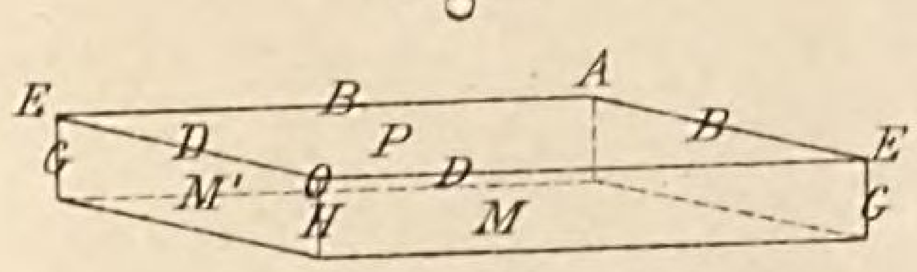


Fig. 9.

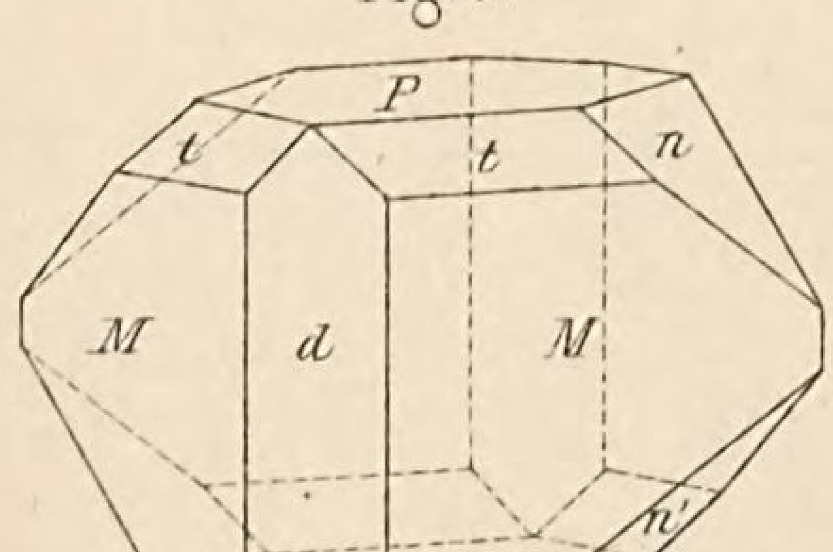


Fig. 8.

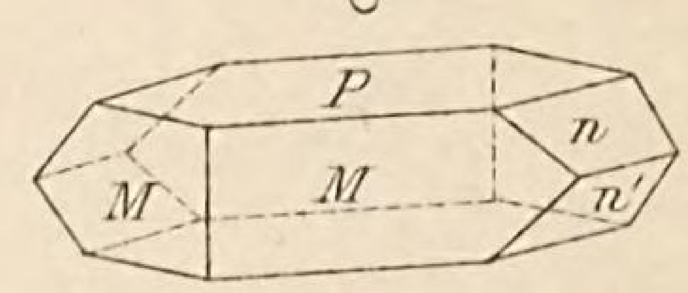


Fig. 10.

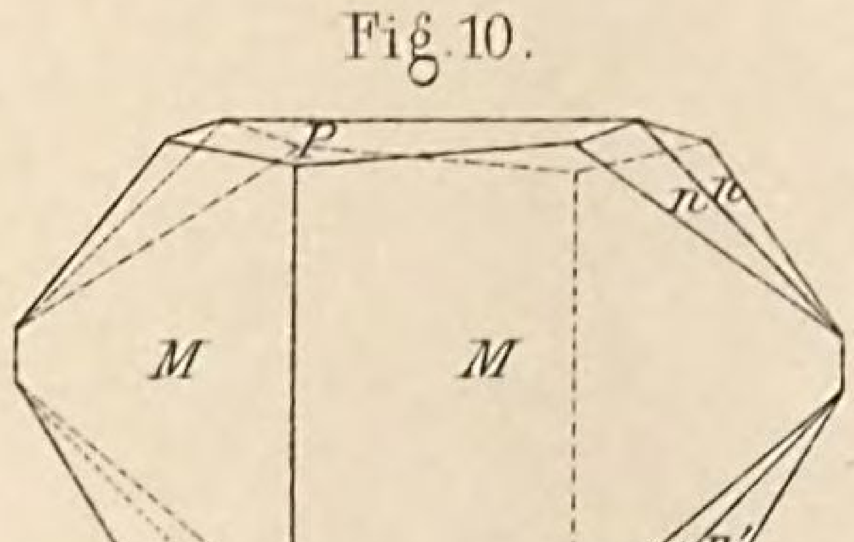
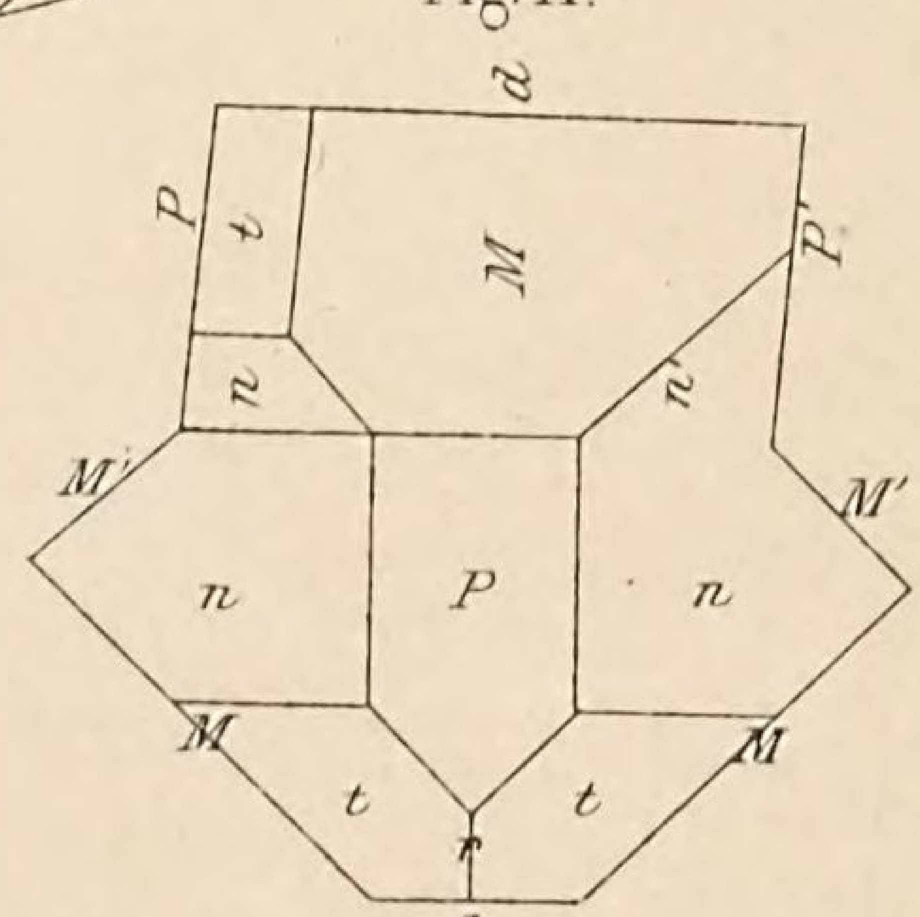


Fig. 11.



Verlag d. Kgl. Hofbuchhandlung v. E. S. Mittler & Sohn Berlin, Kochstr. 68-70. Lith. Anst. u. Steindr. v. C. L. Keller, Berlin S.

Zu Abhandlung 9: „Über die Ausdehnung der krystallisirten Körper durch die Wärme." Fig. 1-4.

Fig. 1.

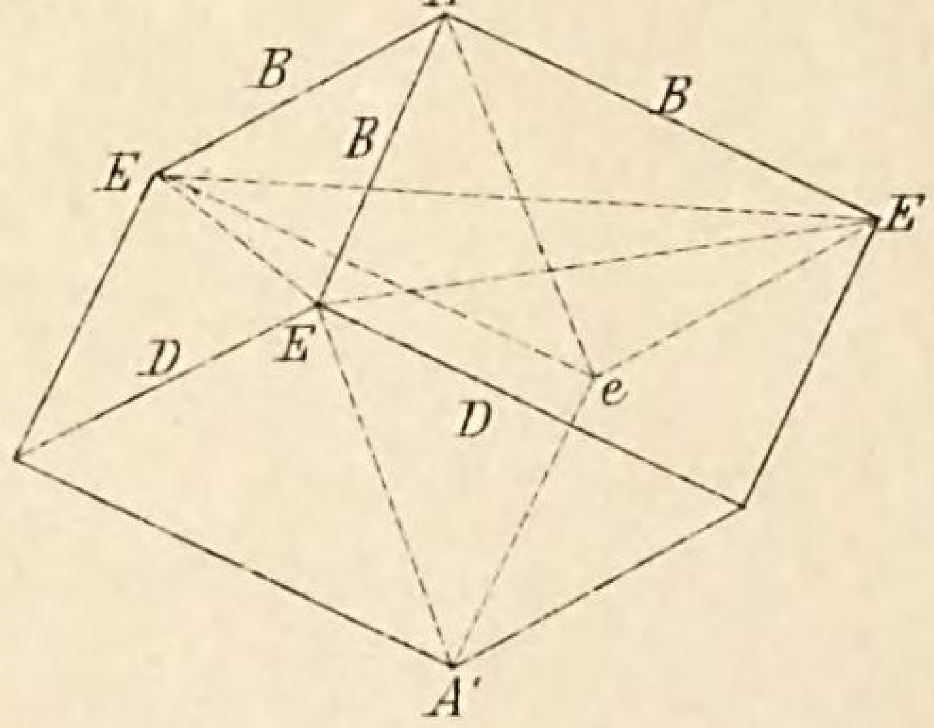


Fig. 4.

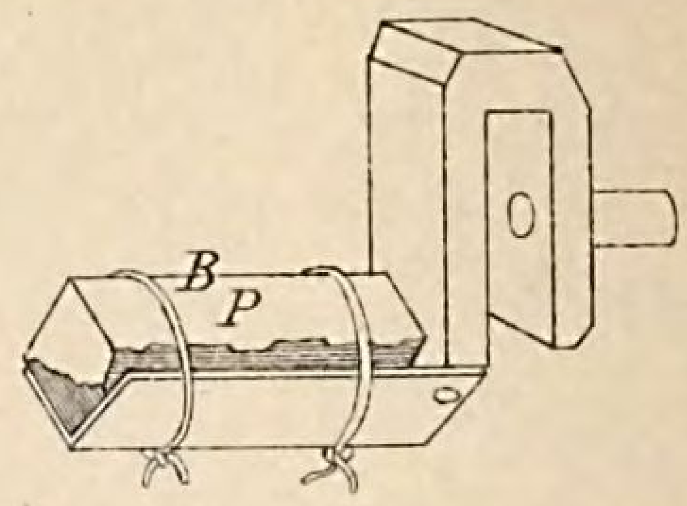


Fig. 2.

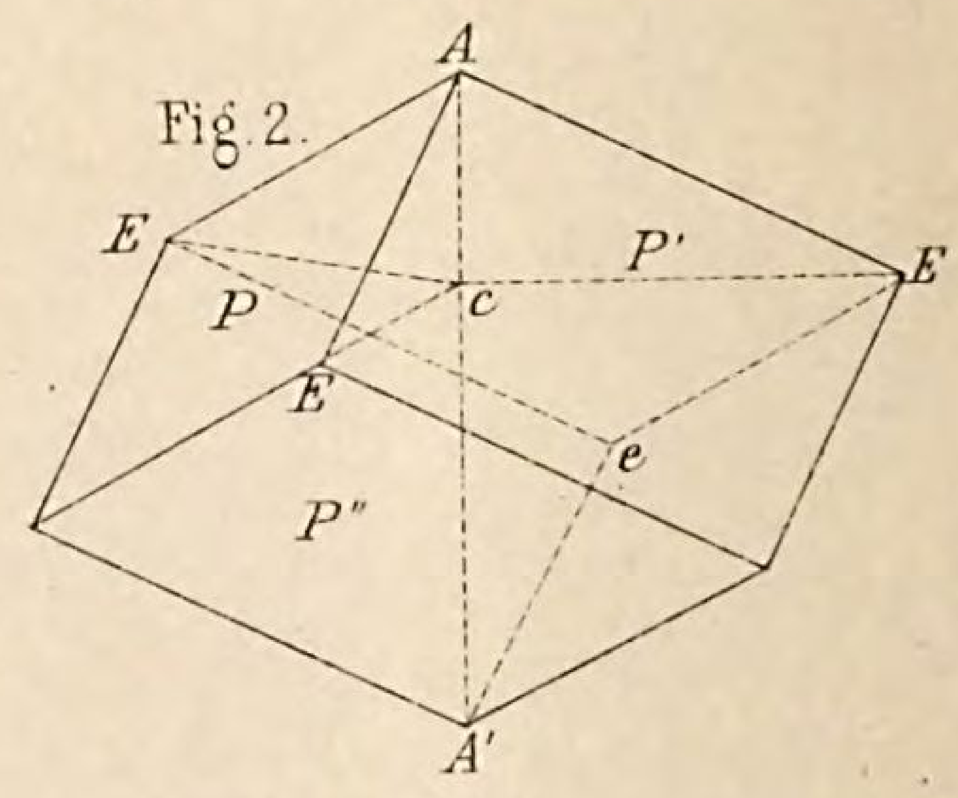
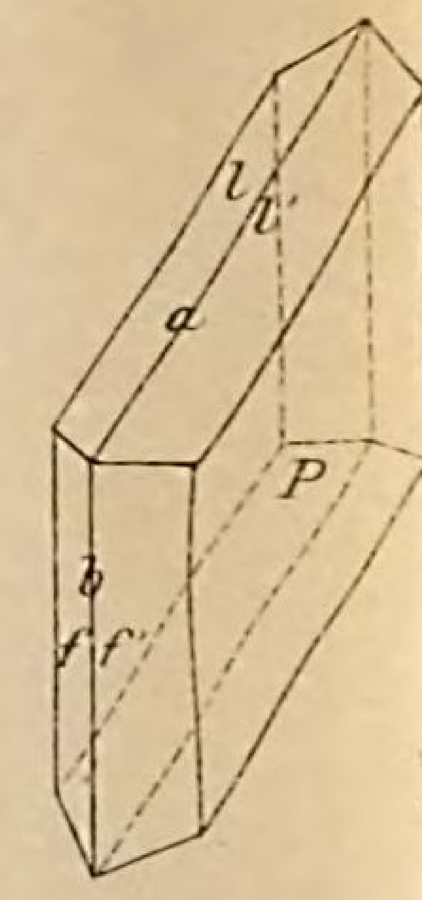


Fig. 3.



Zu Abha

Fig. 7.

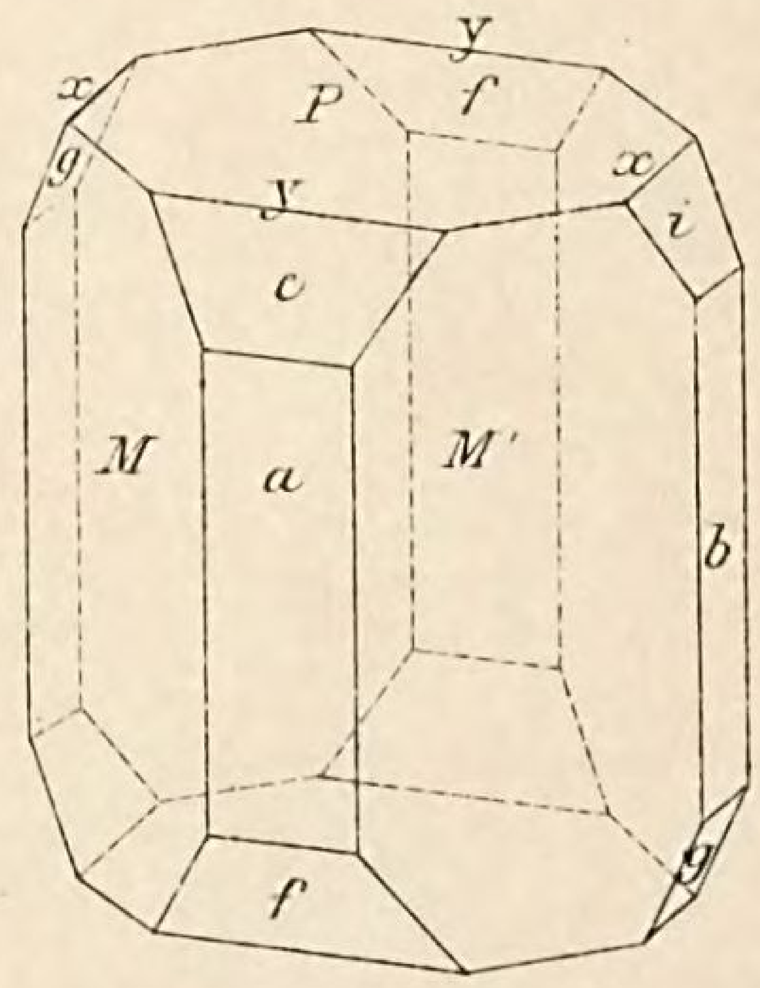


Fig. 8.

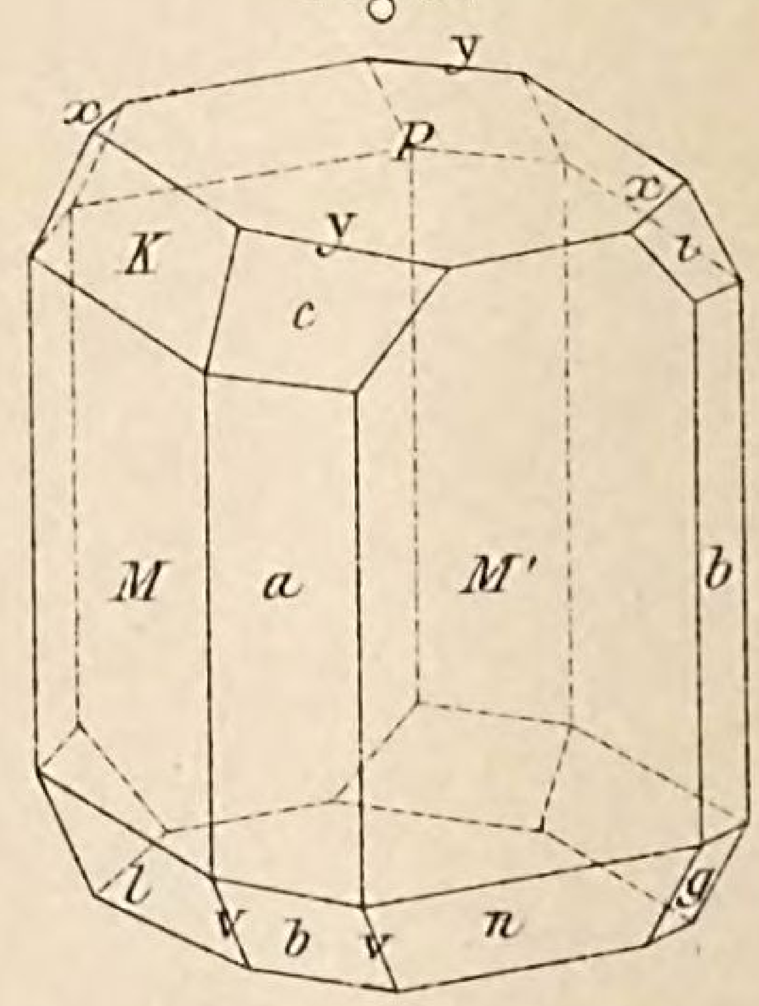


Fig. 9

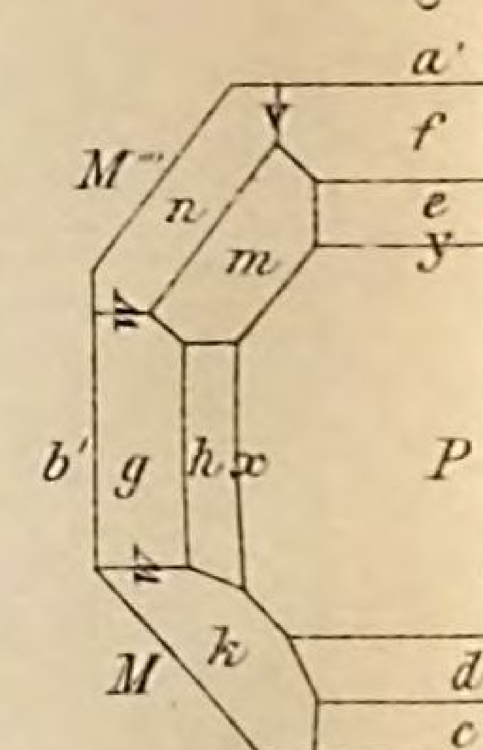


Fig. 12.

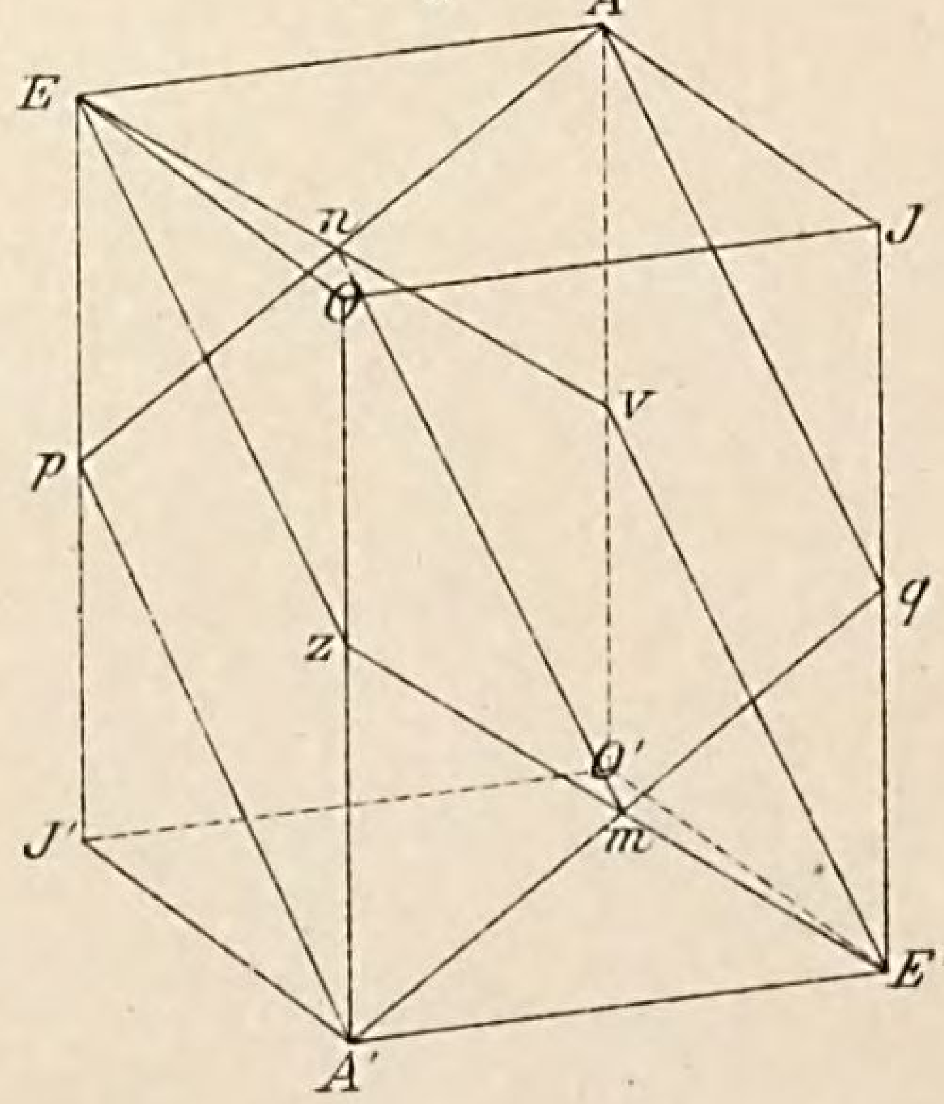


Fig. 13.

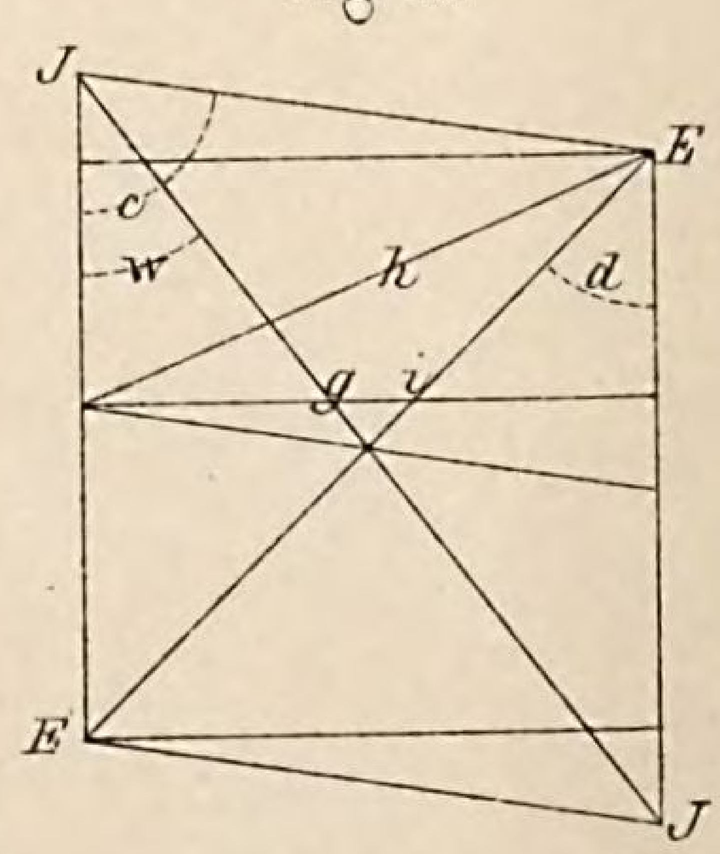
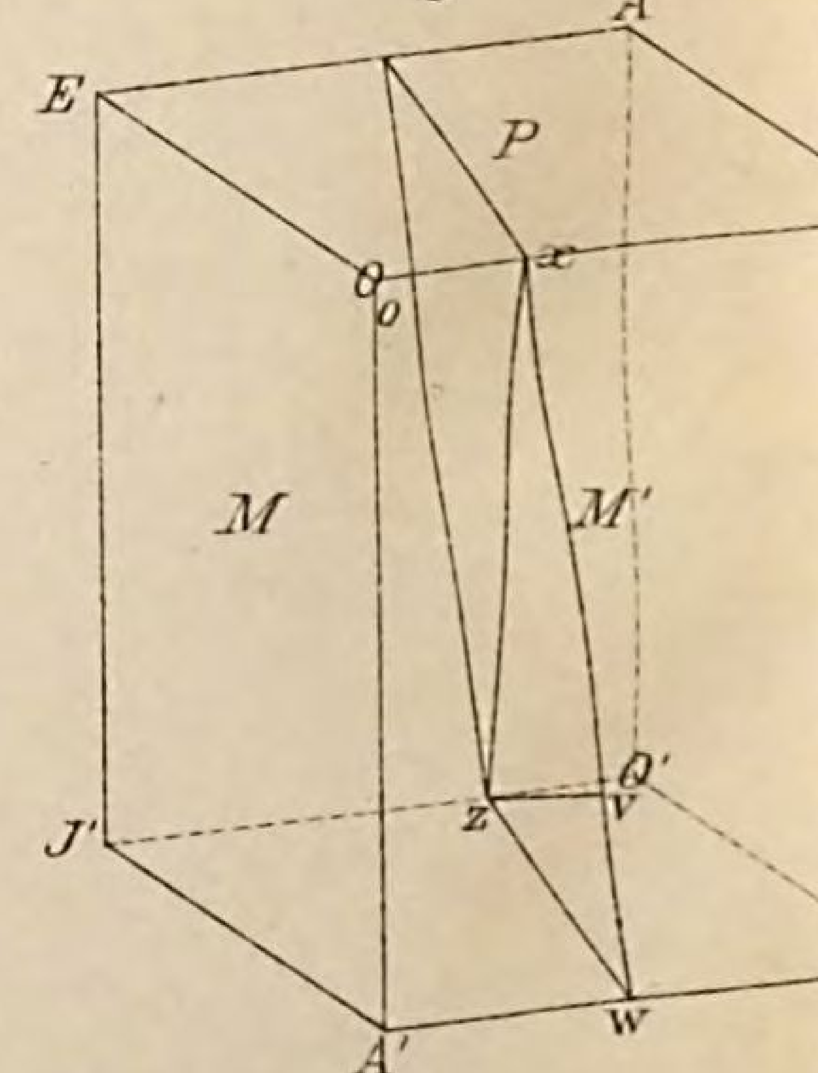


Fig. 14.



Verlag d. Kgl. Hofbuchhandlung v. E. S. Mittler & Sohn Berlin, Kochstr. 68-70.

Fig. 5.

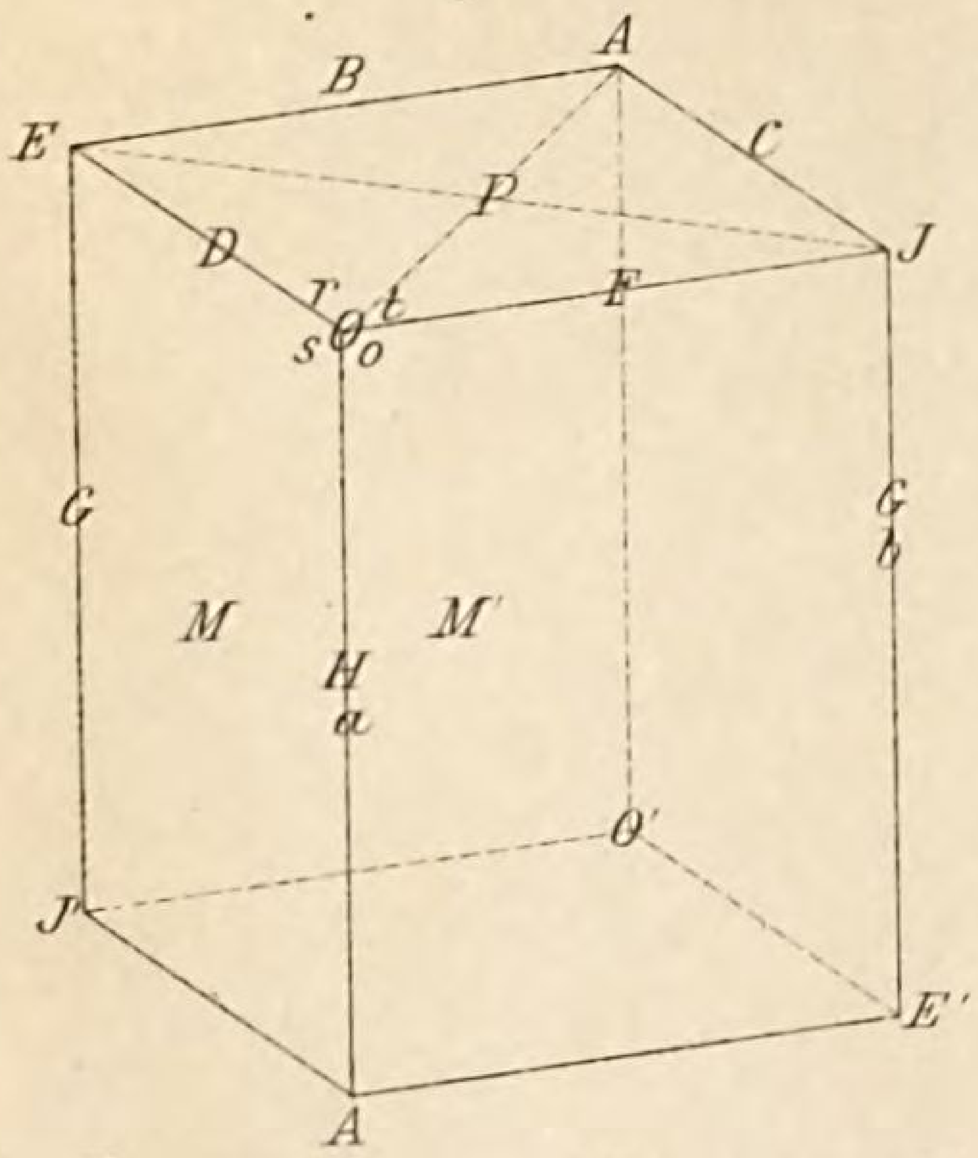
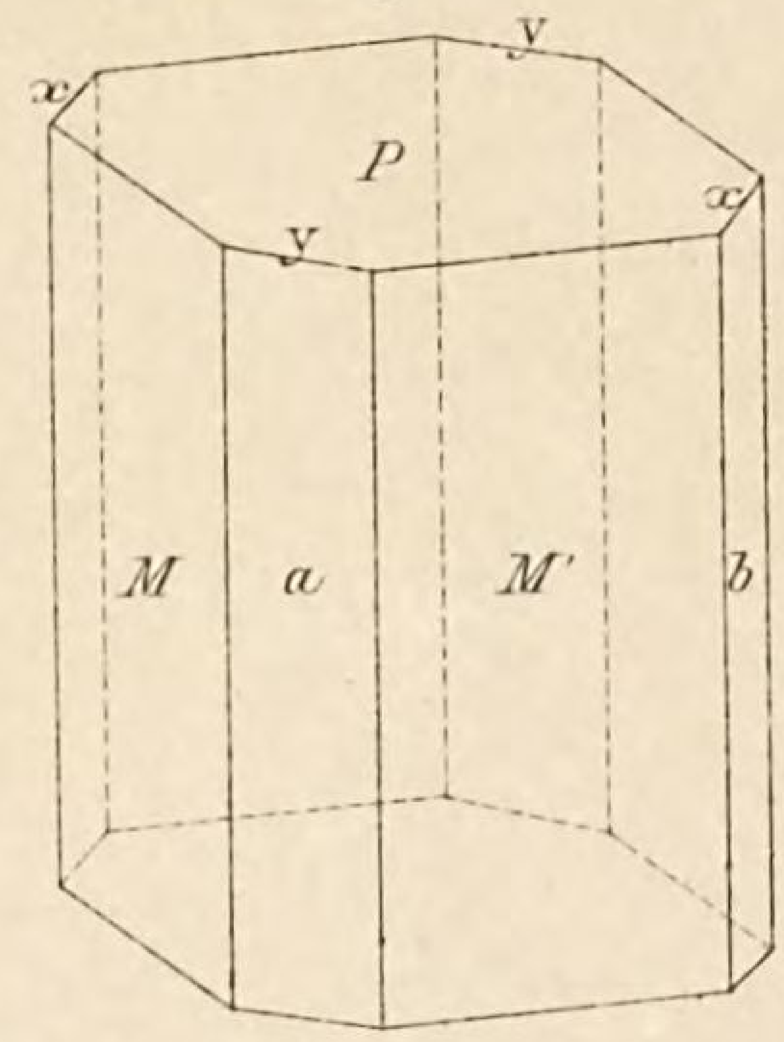


Fig. 6.



ndlung 6: „Über eine neue Klasse von Krystallformen und über unterschwefligsaure Salze." Fig. 5-16.

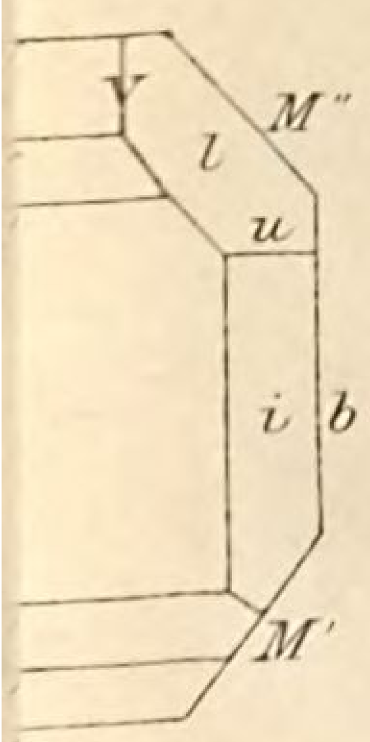


Fig. 10.

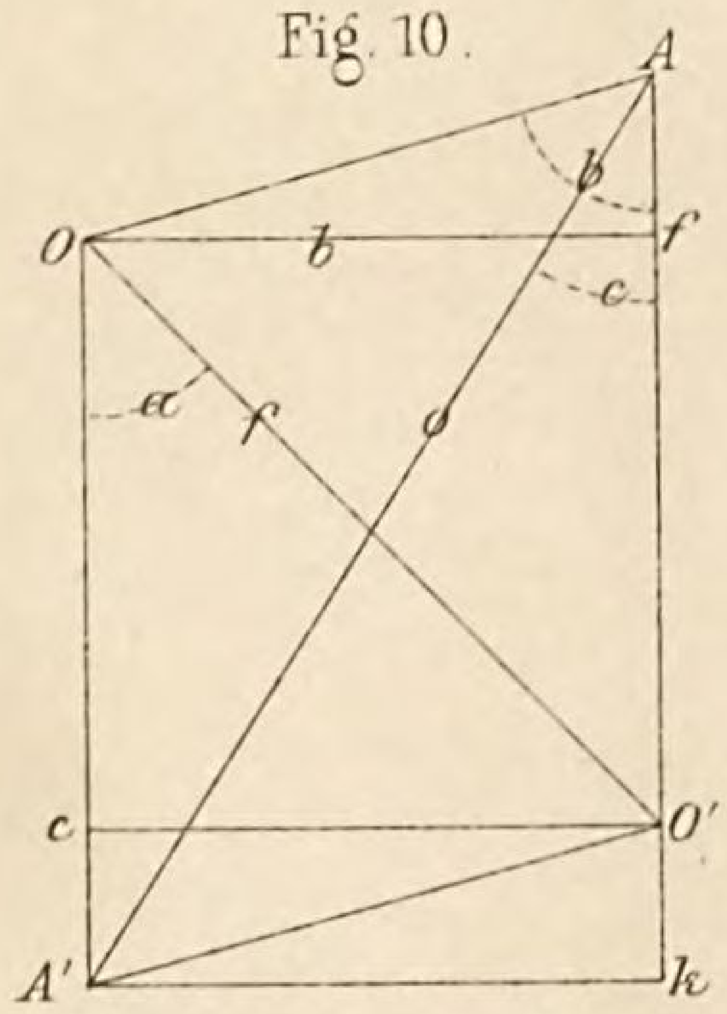
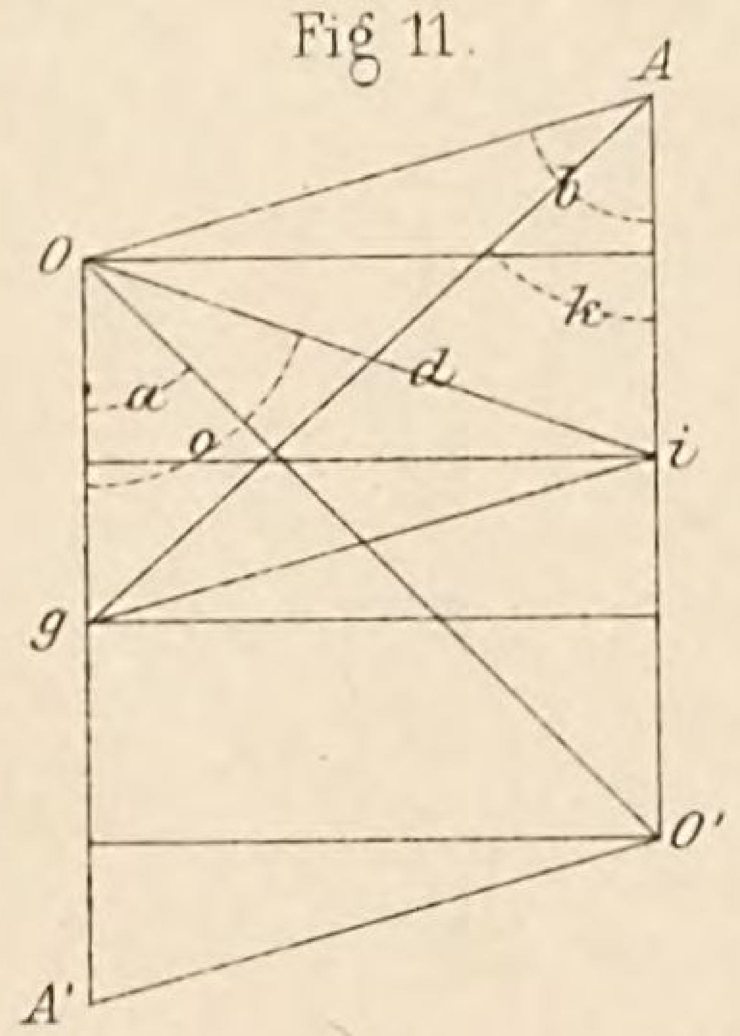


Fig. 11.



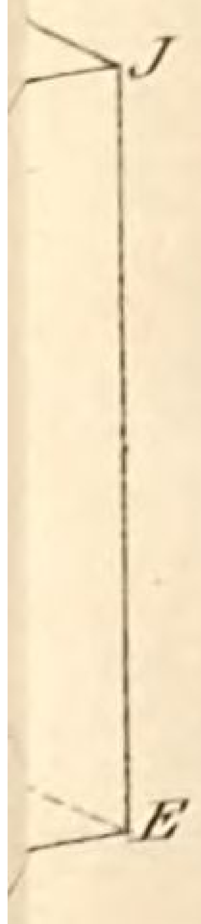


Fig. 15.

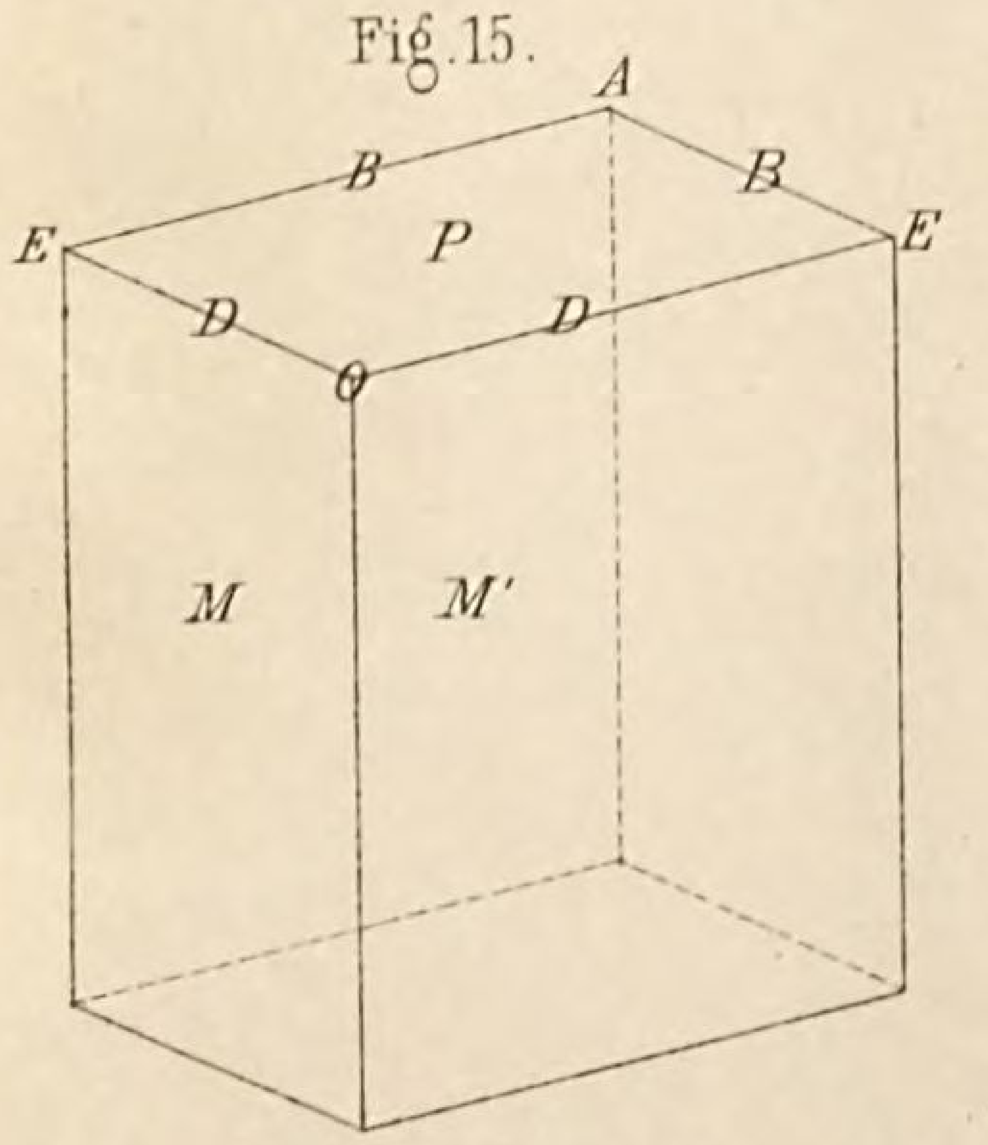
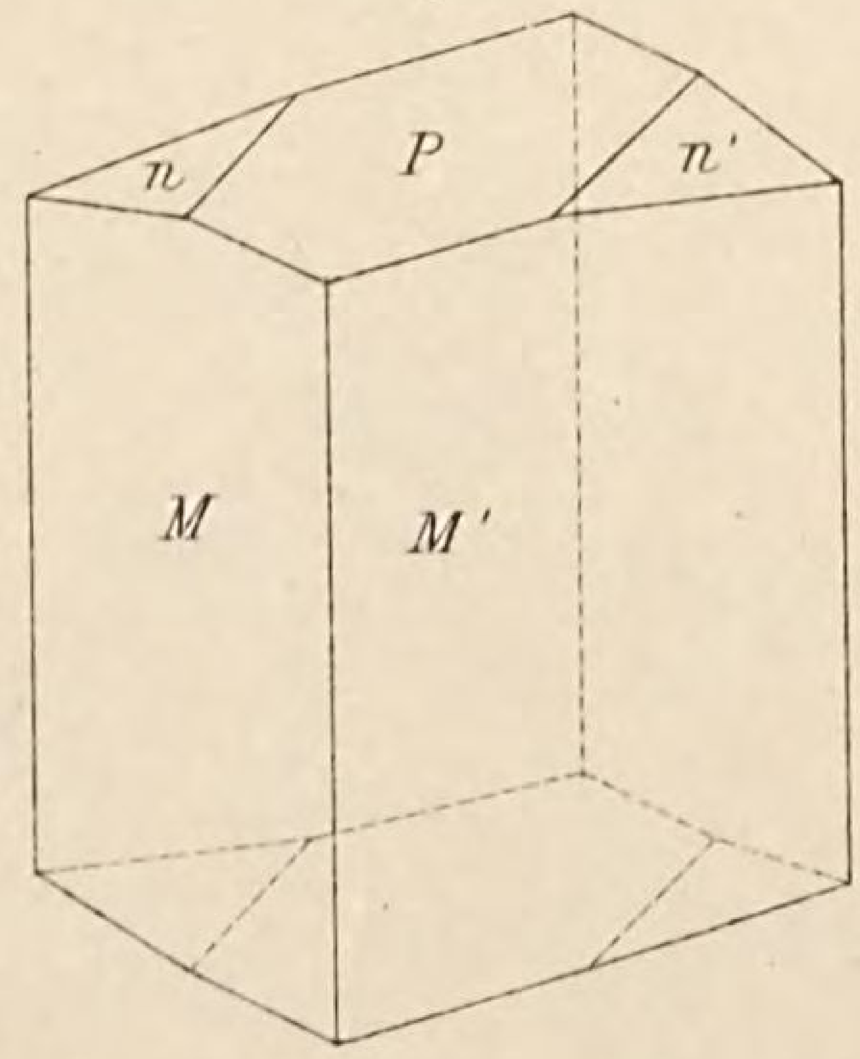
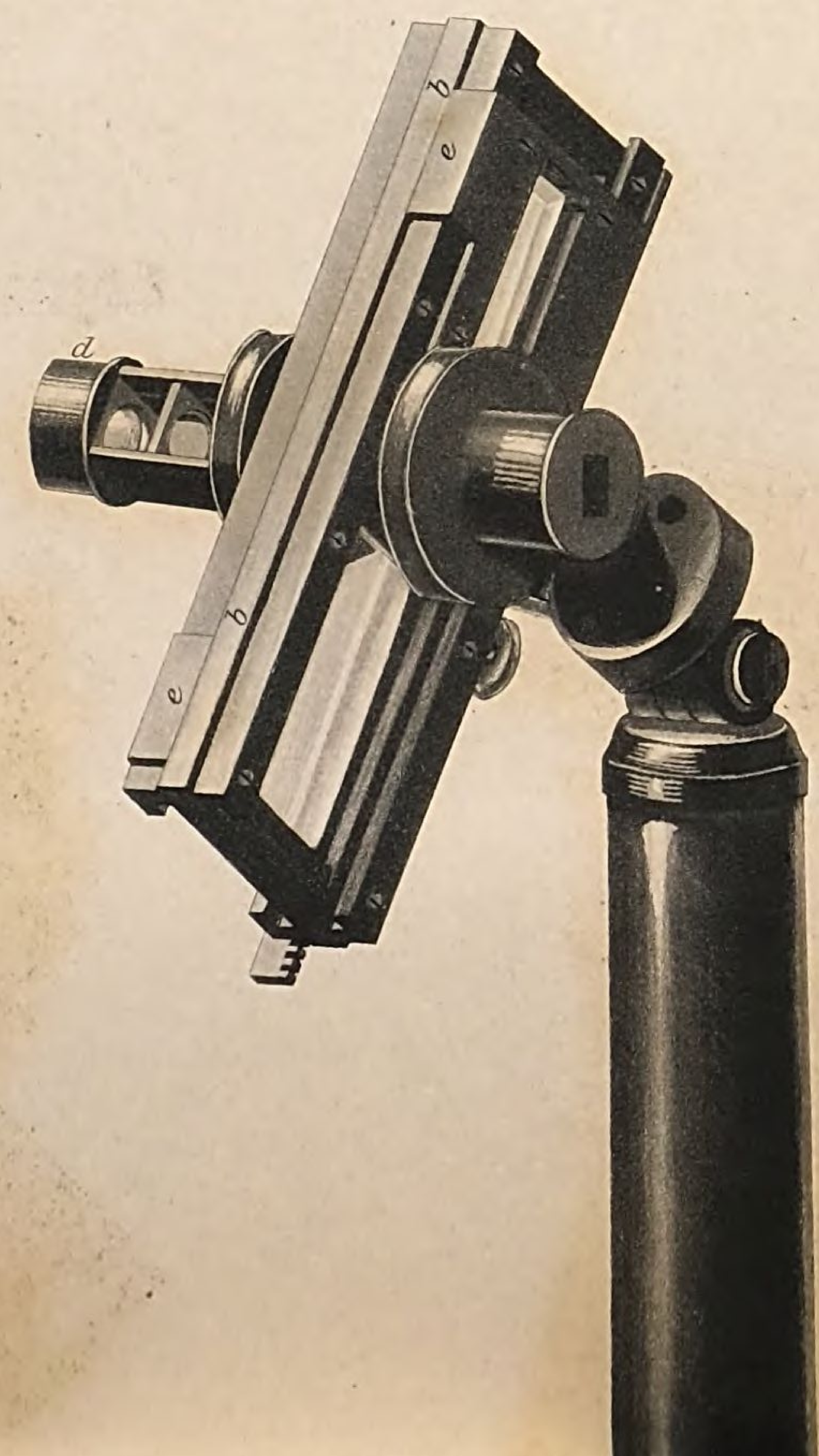


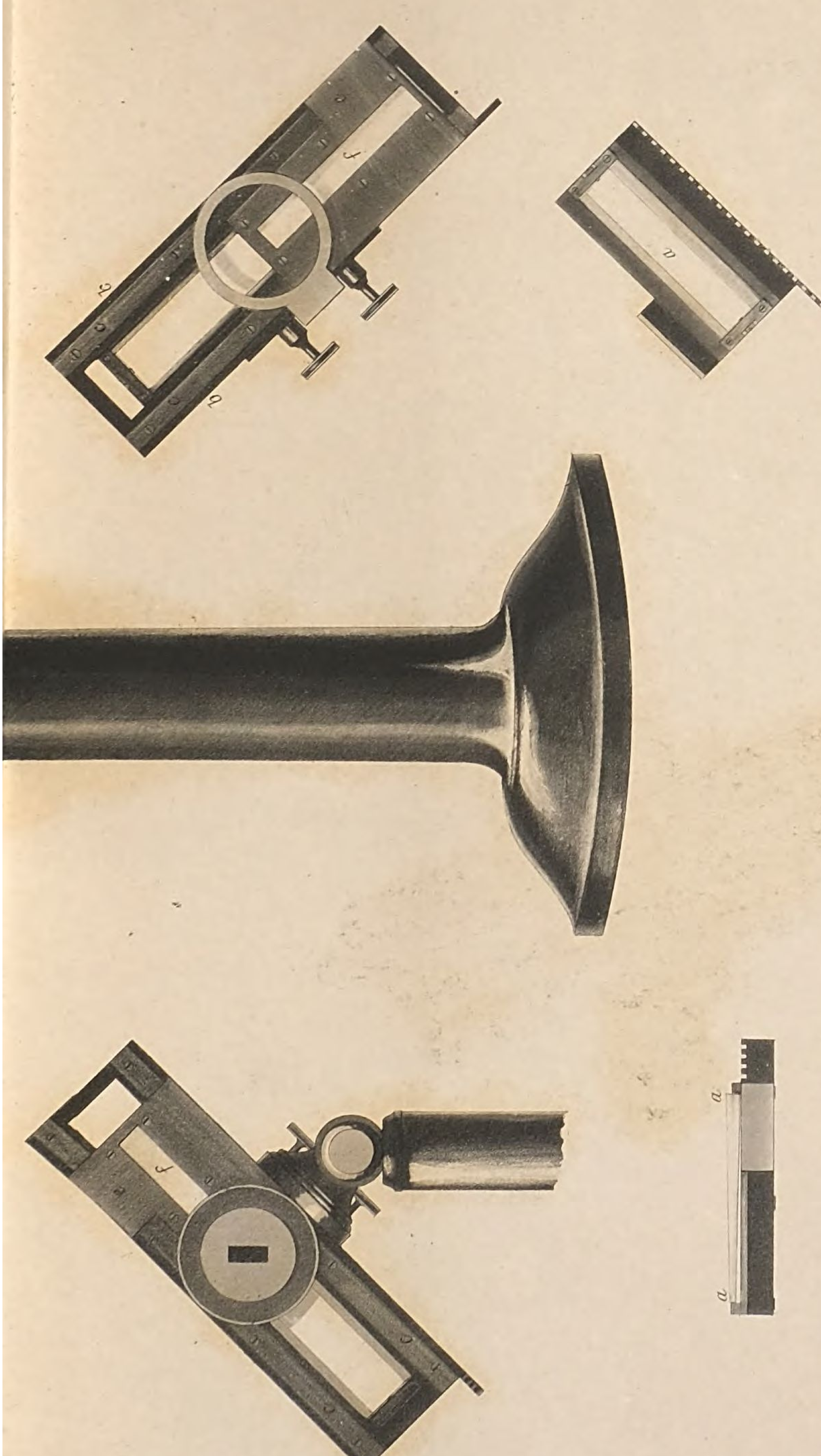
Fig. 16.



Lith. Anst. u. Steindr. v. C. L. Keller, Berlin S.

Zu Abhandlung 8: „Über die Veränderung der doppelten Strahlenbrechung durch die Wärme.“





Zu Abhandlung 14: „Über die Krystallformen und die Zusammensetzung der schwefelsauren, selensauren und chromsauren Salze.

Fig. 1-7.

Fig. 1.

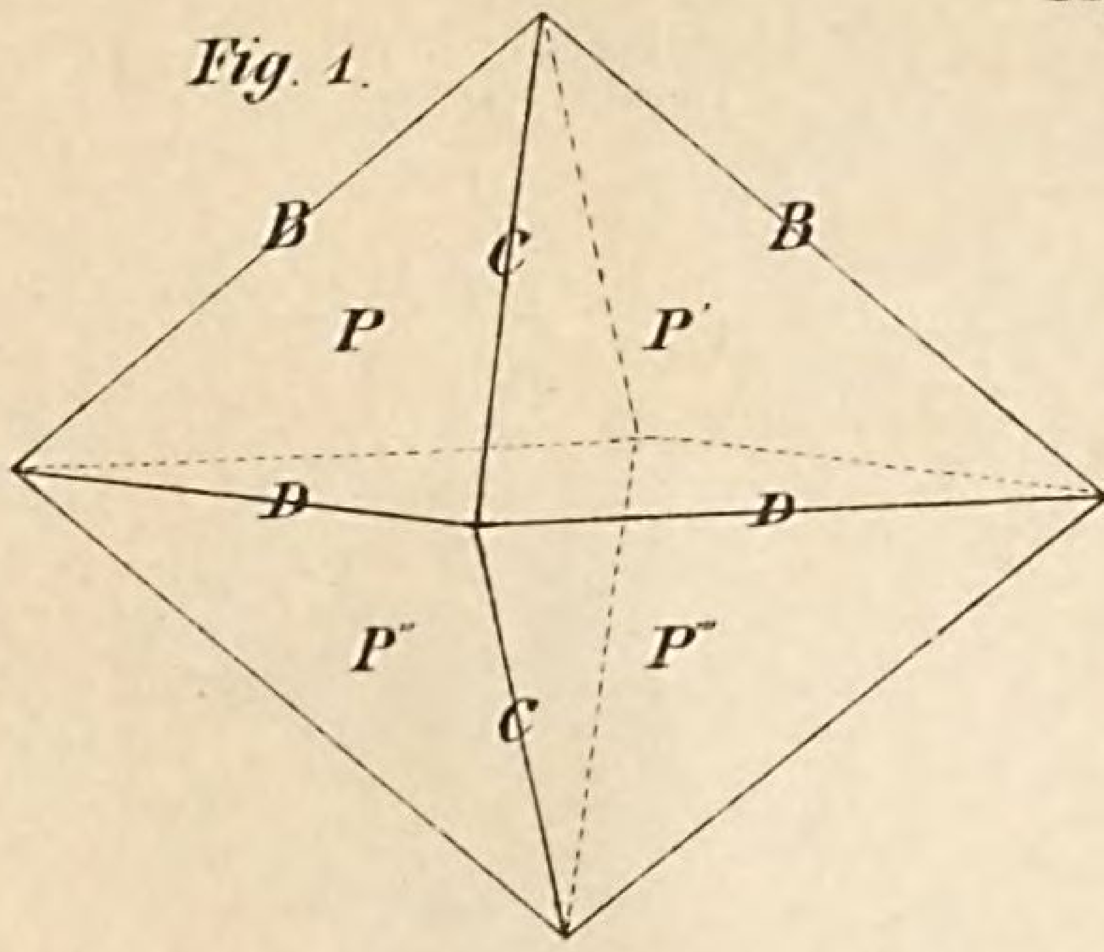


Fig. 2.

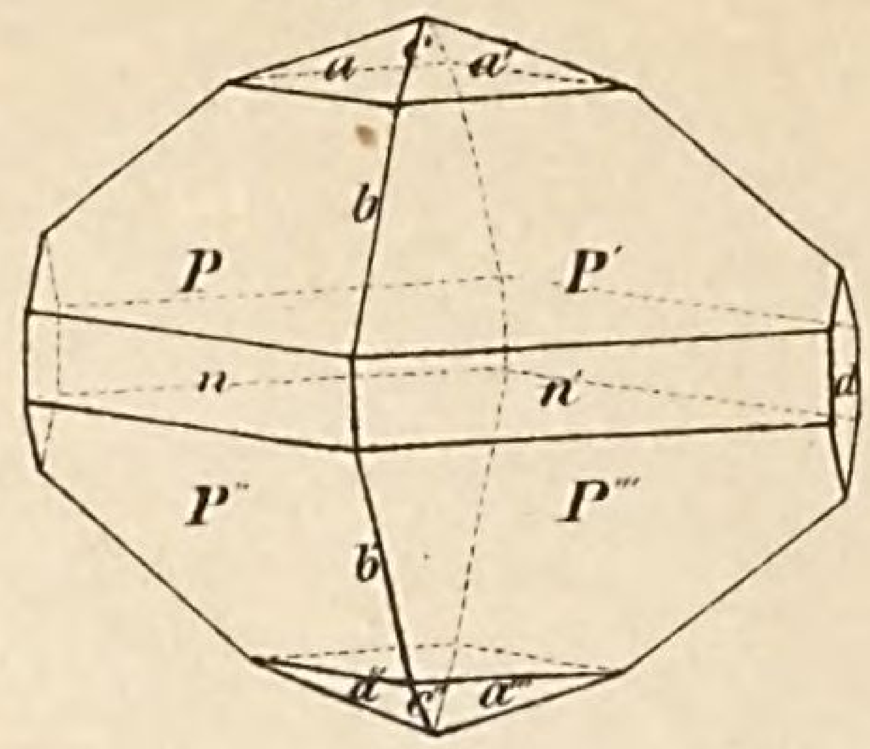


Fig. 3.

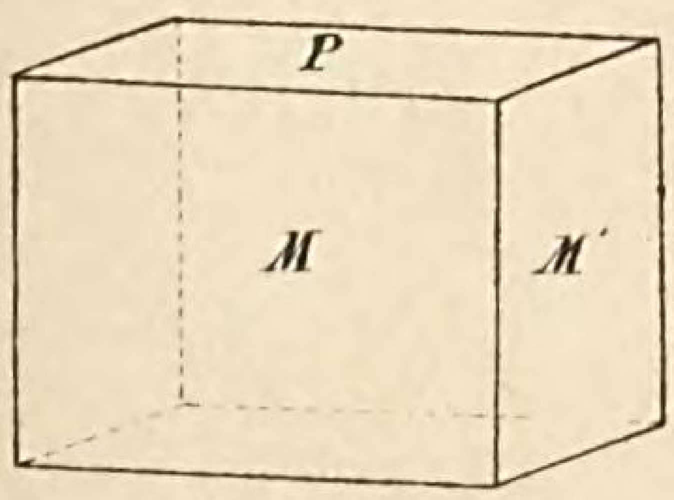


Fig. 4.

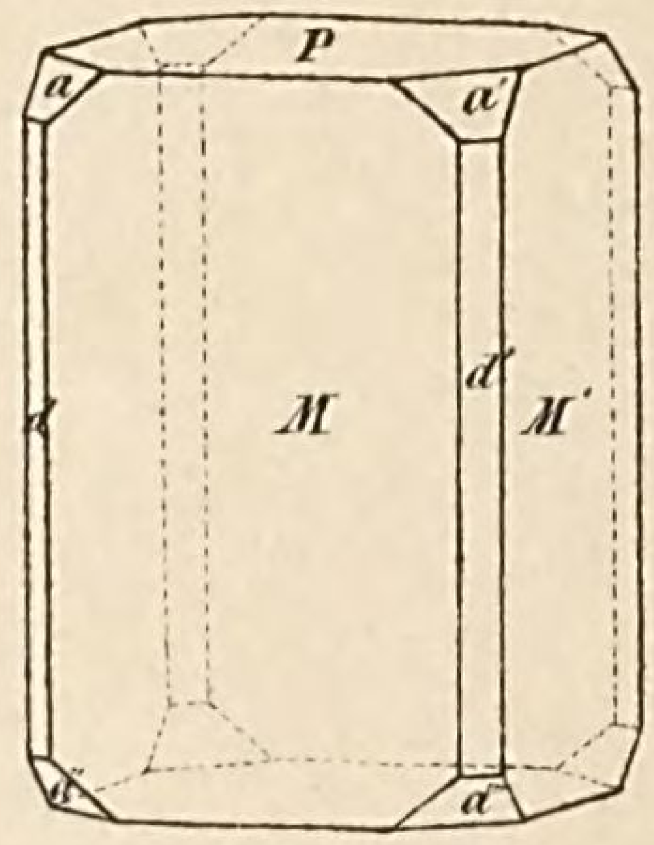


Fig. 5.

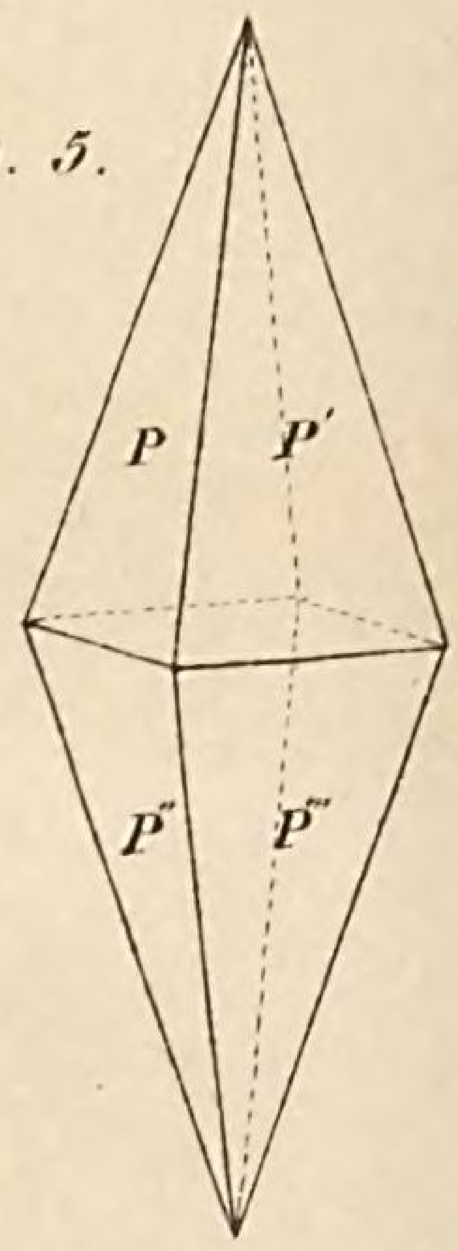


Fig. 8.

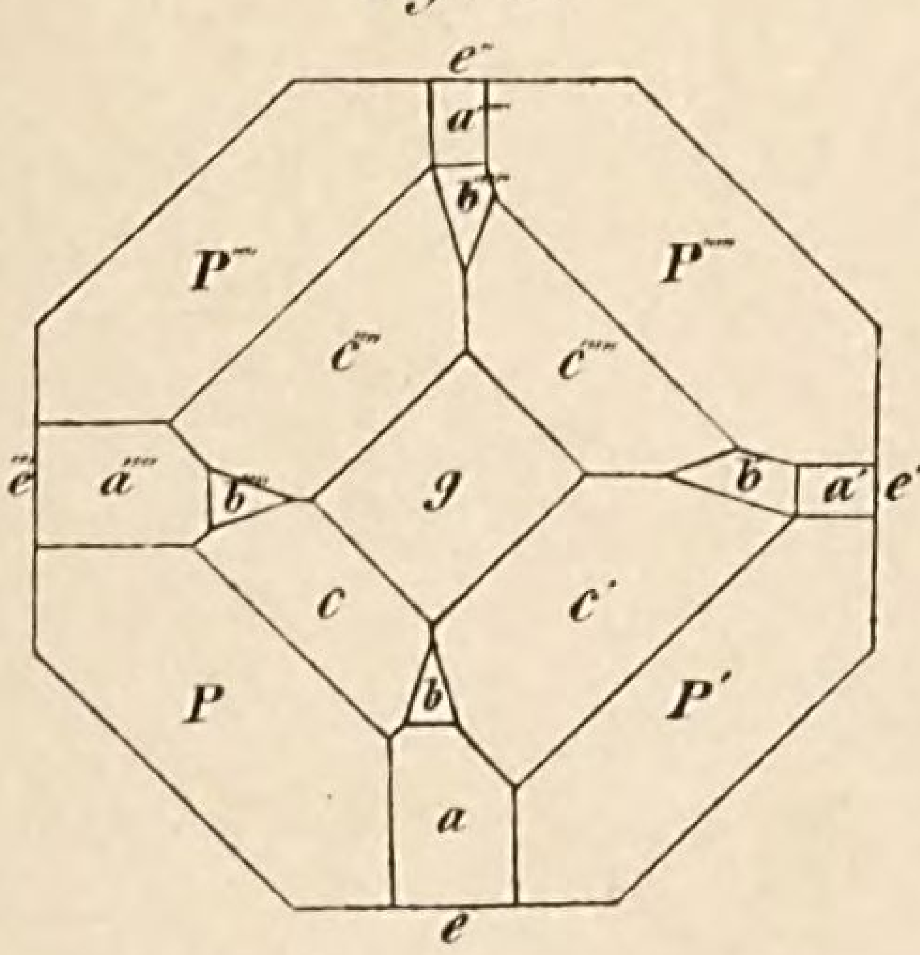


Fig. 6.

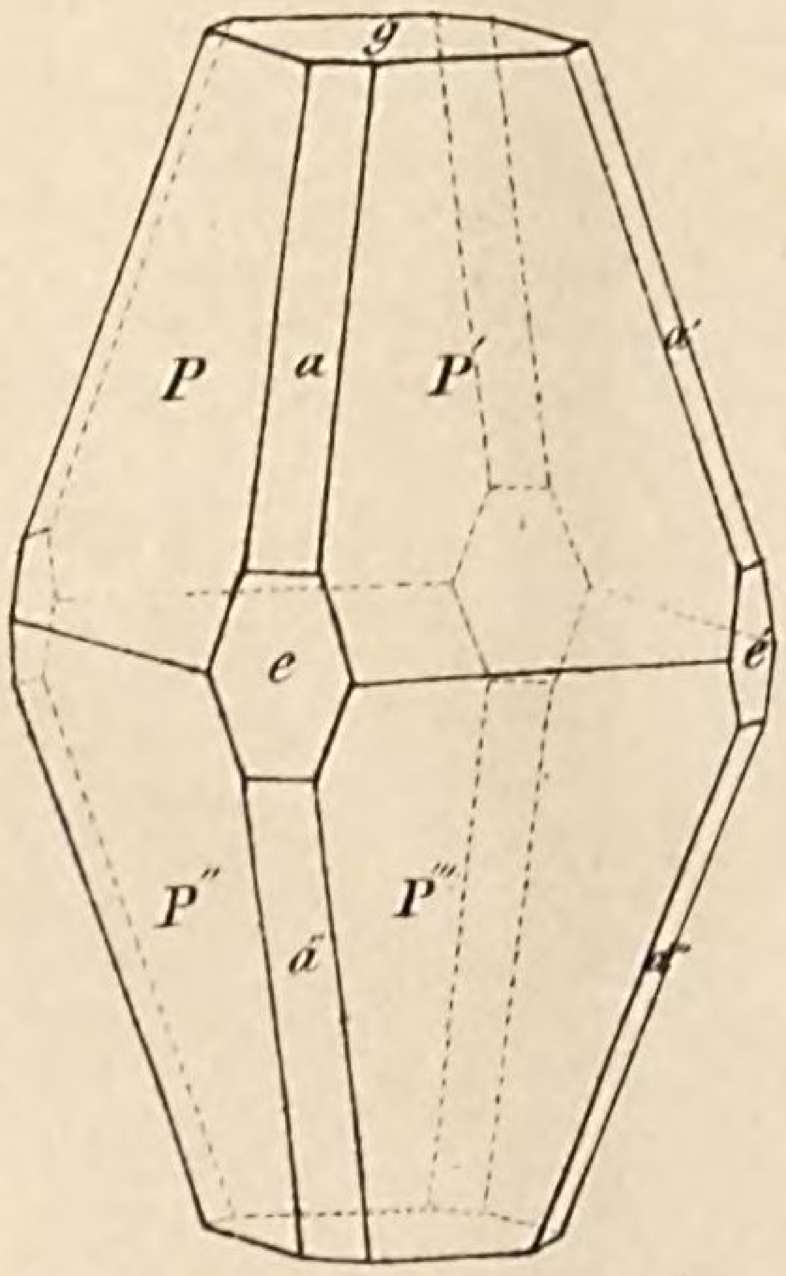
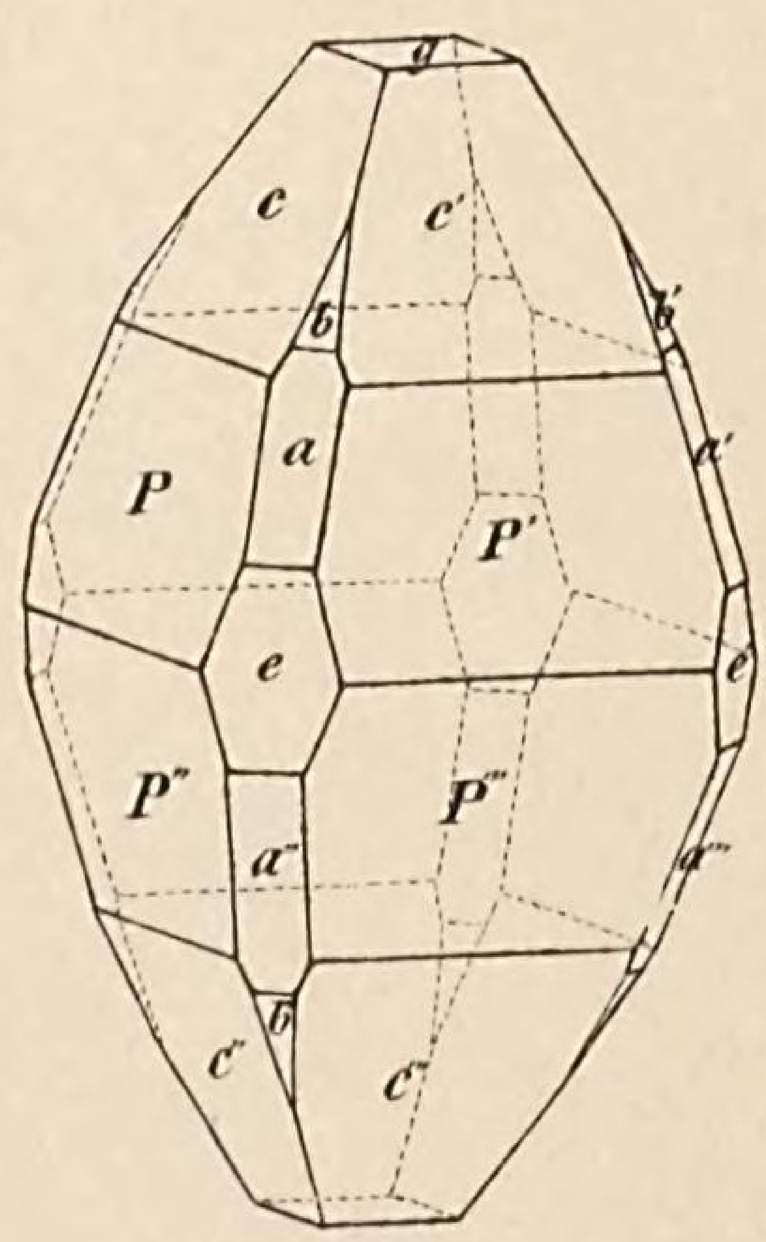


Fig. 7.



Verlag d. Kgl. Hofbuchhandlung v. E. S. Mittler & Sohn. Berlin, Kochstr. 68-70.

Lith. Anst. u. Steindr. v. C. L. Keller, Berlin S.

Zu Abhandlung 19: „Über das wasserfreie und wasserhaltige Chlornatrium, Jodnatrium und Bromnatrium." Fig. 1-5.

Fig. 1.

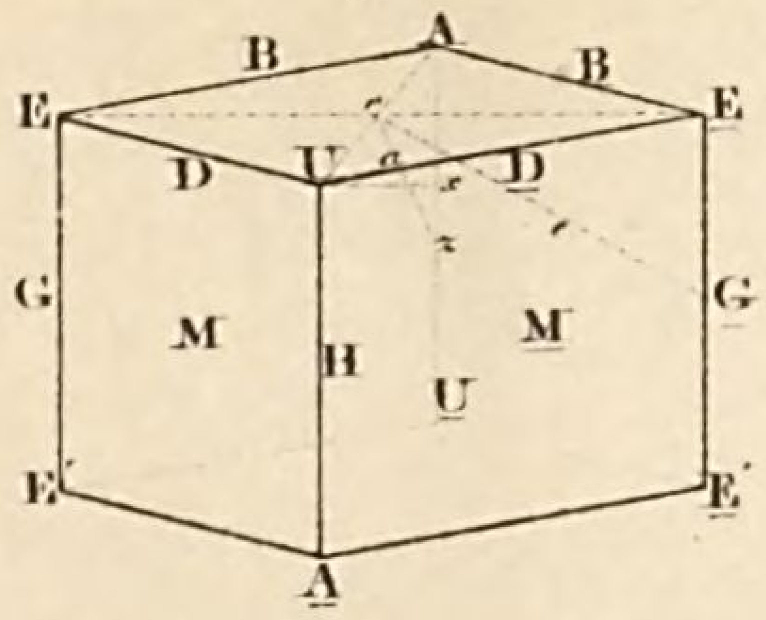


Fig. 2.

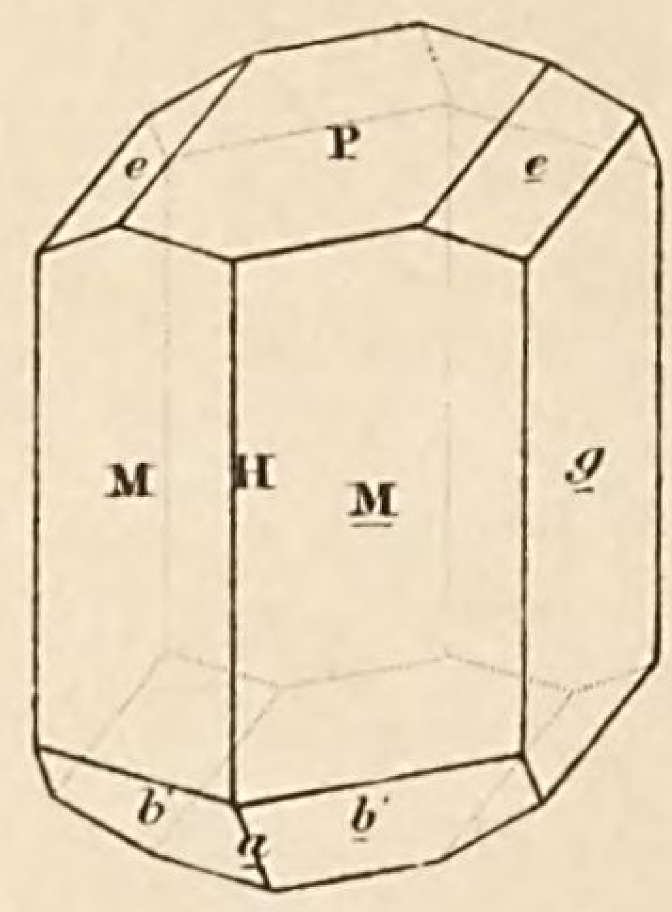


Fig. 3.

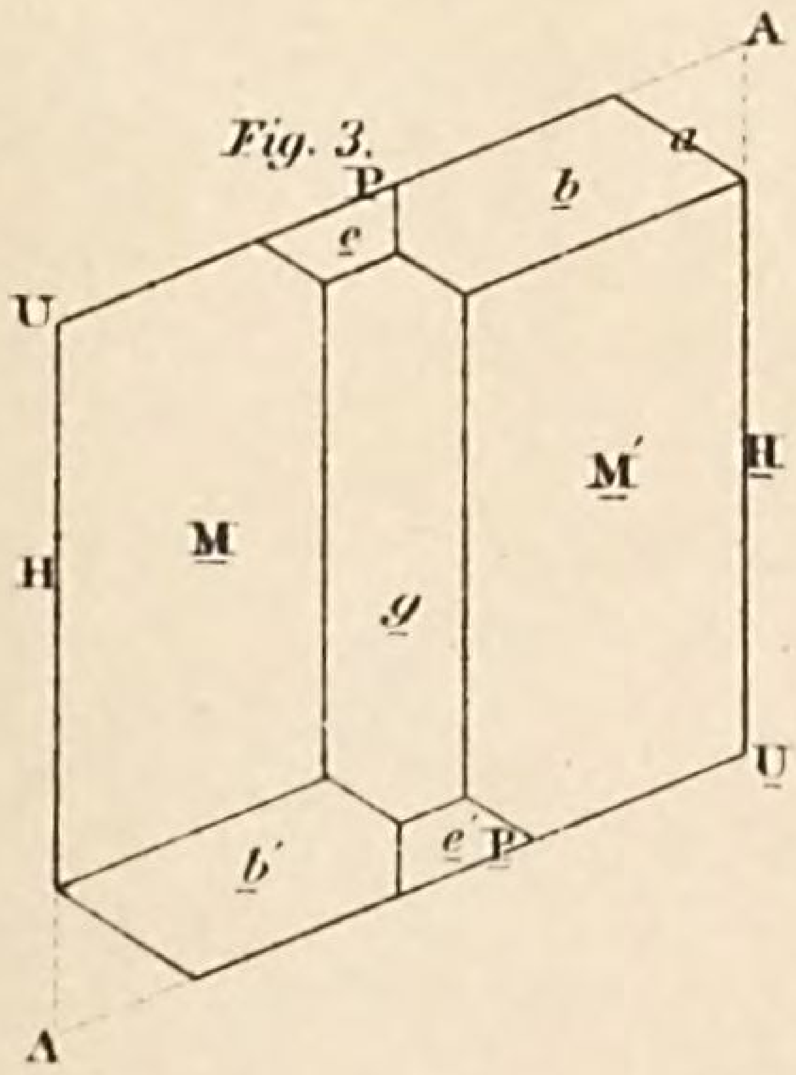


Fig. 4.

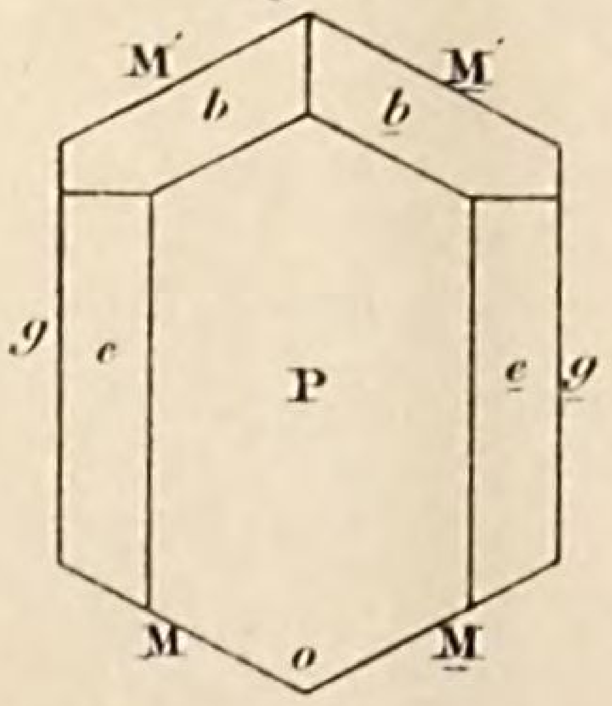
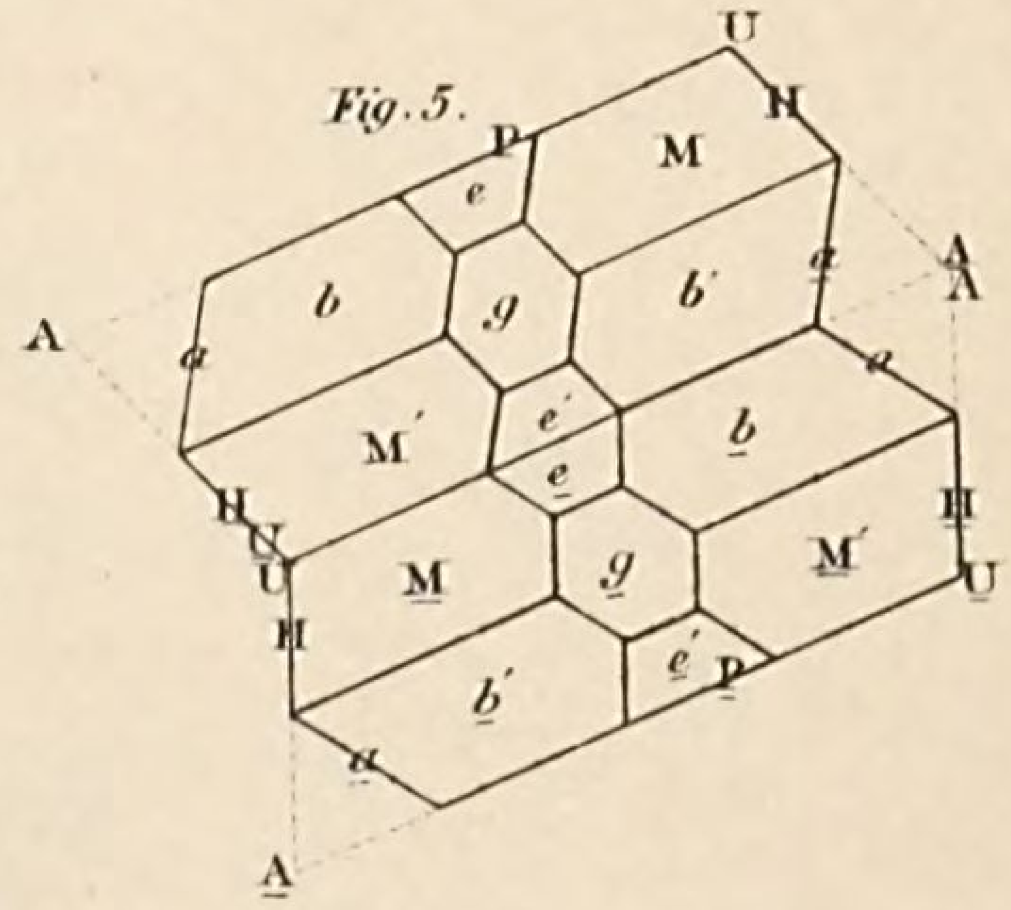


Fig. 5.



Verlag d. Kgl. Hofbuchhandlung v. E. S. Mittler & Sohn Berlin, Kochstr. 68-70. Lith. Anst. u. Steindr. v. C. L. Keller, Berlin S.

Zu Abhandlung 22: „Über die Krystallformen und die Zusammensetzung der schwefelsauren, selensauren und chromsauren Salze.
Fig. 1-8.

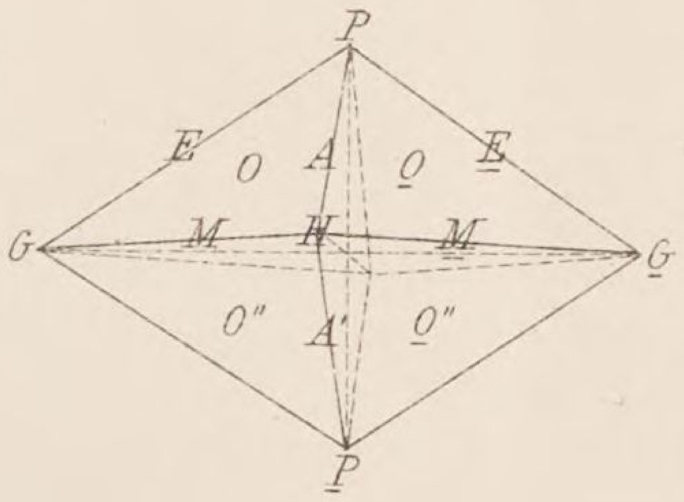
Fig. 1.


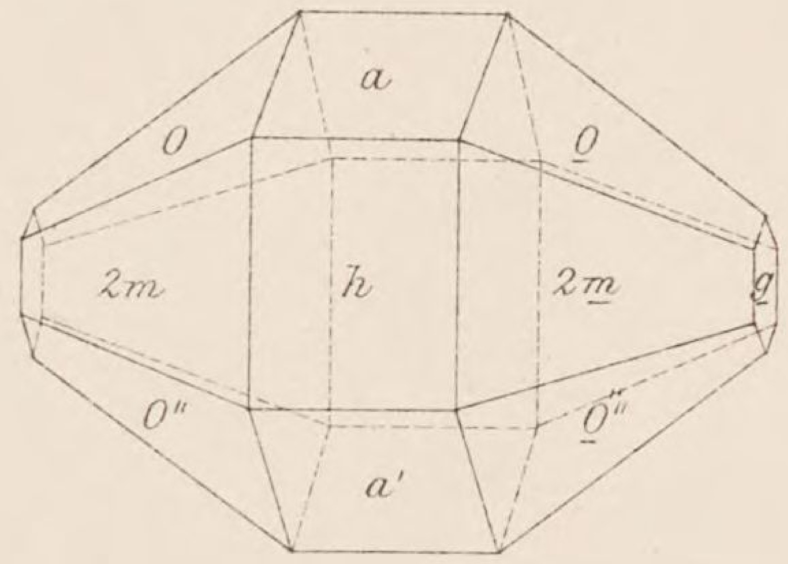
Fig. 2.


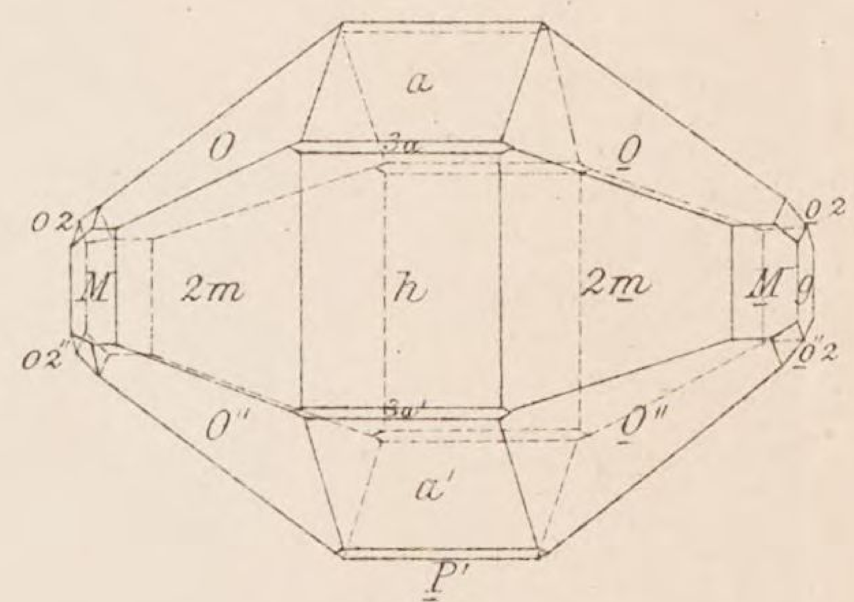
Fig. 3.


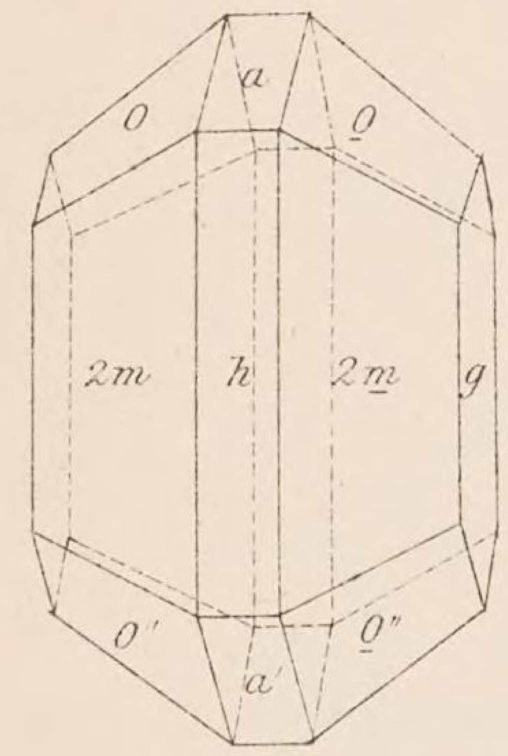
Fig. 4.


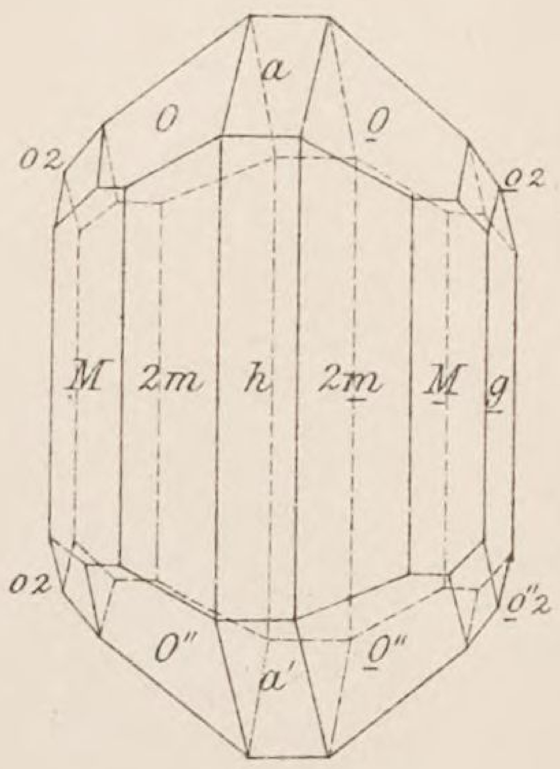
Fig. 5.


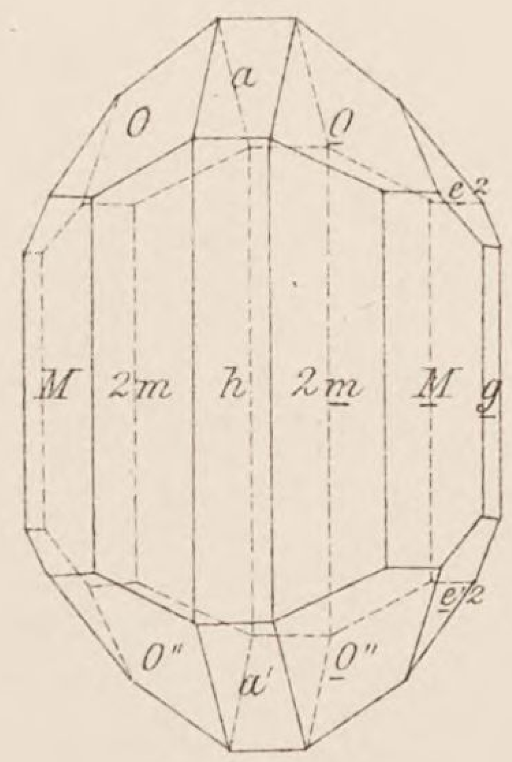
Fig. 6.


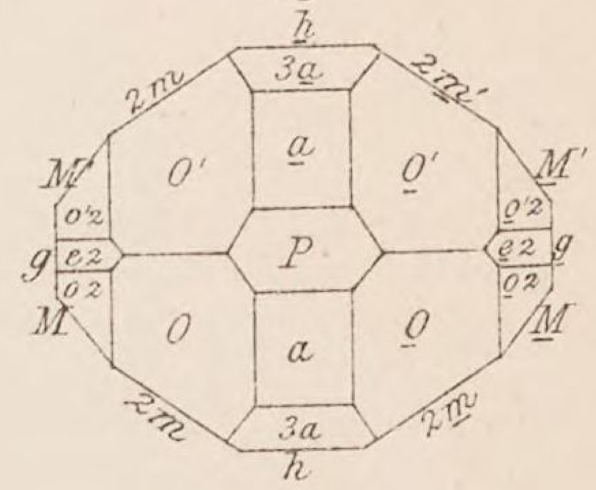
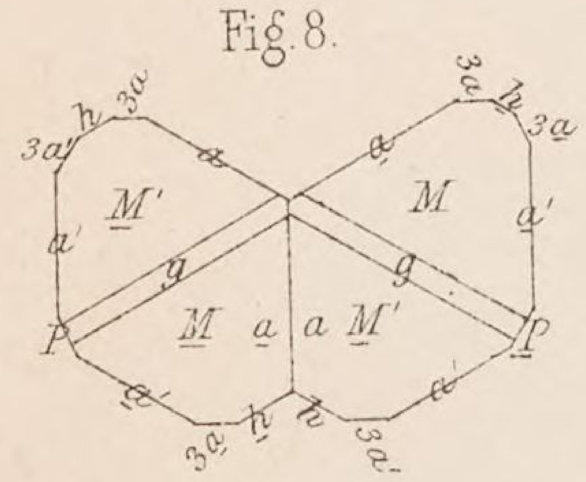
Fig. 7.


Fig. 8.


Zu Abhandlung 24: „Über die Mangansäure, Übermangansäure, Überchlorsäure und die Salze dieser Säuren." Fig. 9-14.

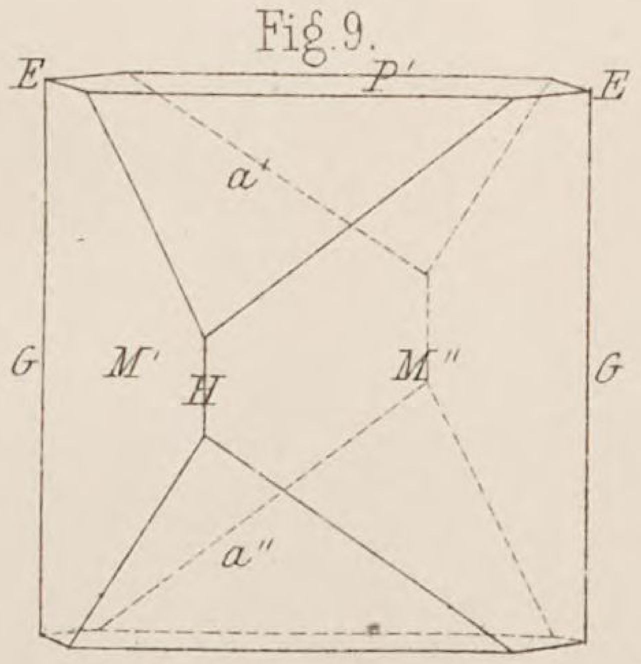
Fig. 9.


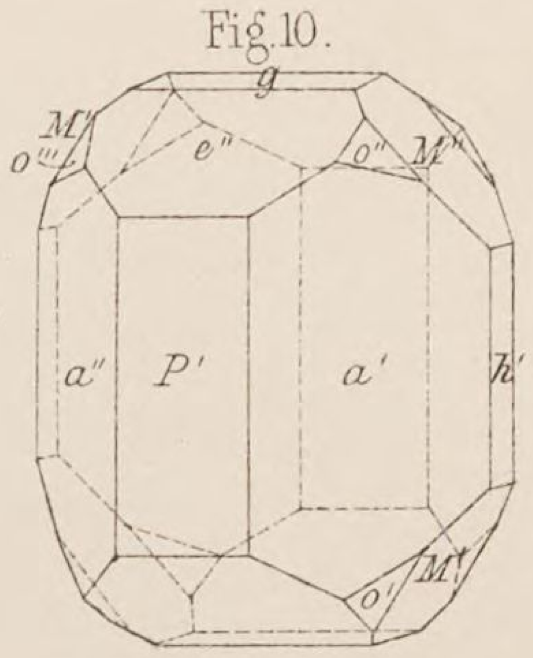
Fig. 10.


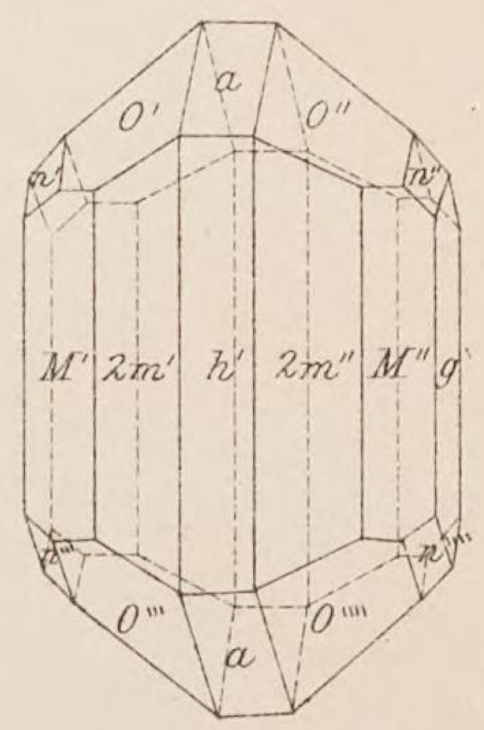
Fig. 11.


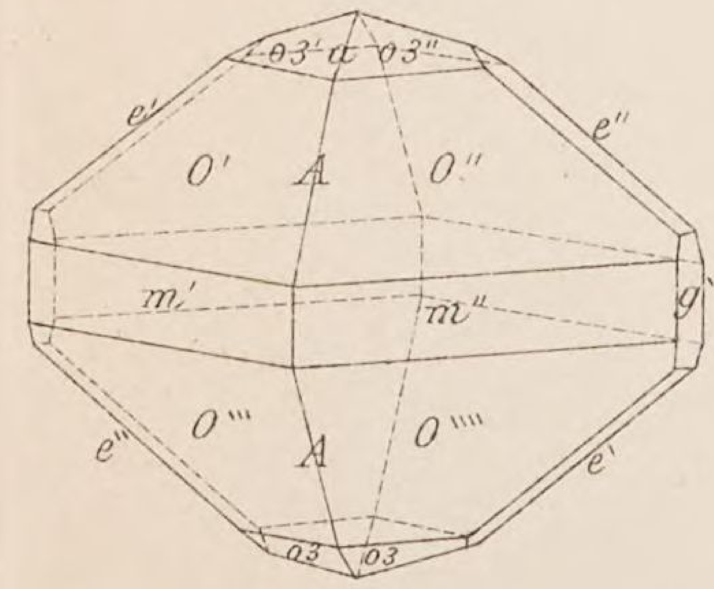
Fig. 12.


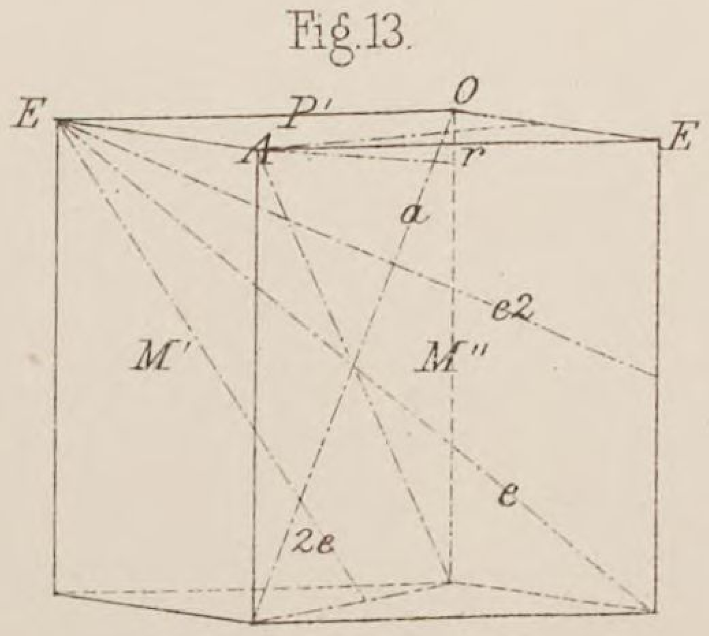
Fig. 13.


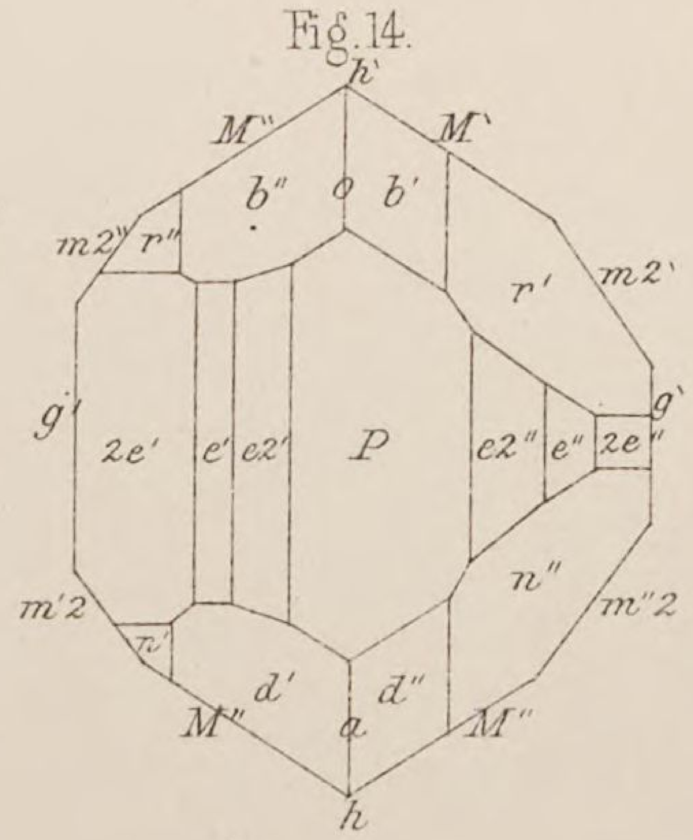
Fig. 14.


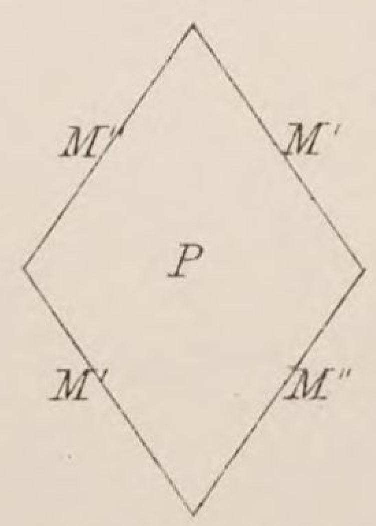
Fig. 15.


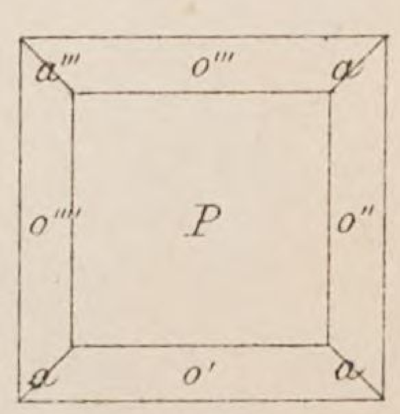
Fig. 16.


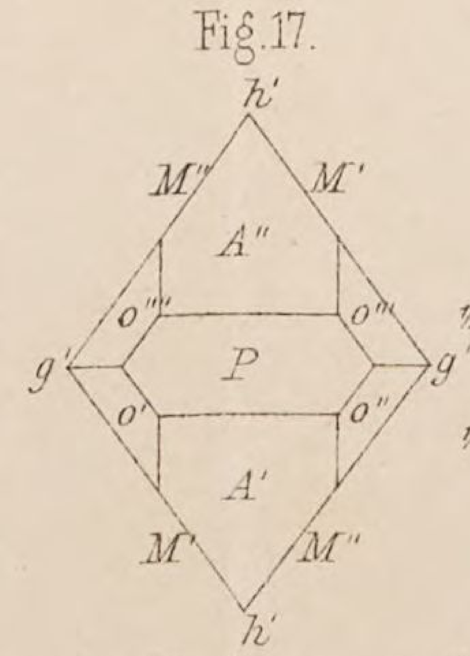
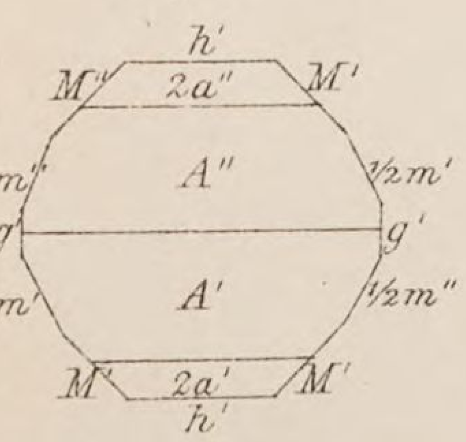
Fig. 17.


Fig. 18.


Zu Abhandlung 34: „Über die Farbenveränderungen des Quecksilberjodids durch die Wärme." Fig. 15-18.

Verlag d. Kgl. Hofbuchhandlung v. E. S. Mittler & Sohn. Berlin, Kochstr. 68-70.

Lith. Anst. u. Steindr. v. C. L. Keller, Berlin S.

Zu Abhandlung 68: Über die Gährung.

Hefezellen und Vibrionen.

Fig. 1.



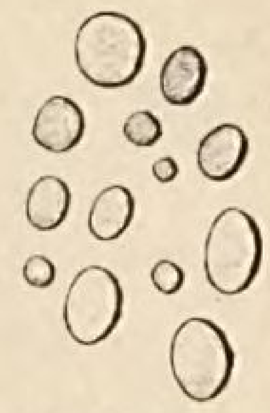
Hefezellen comprimirt mit Jod
c. ausgeflossener Inhalt.

Fig. 2.



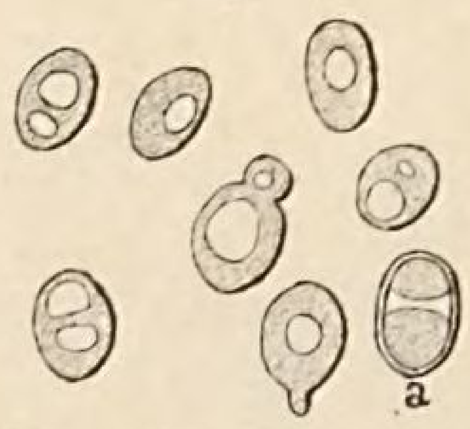
Mit Sublimat
versetzt.

Fig. 3.



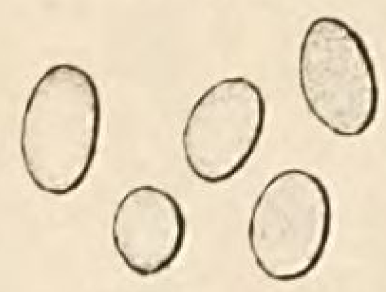
Kalter Malzauszug
nach mehreren Tagen.

Fig. 4.



Kalter, mit Zucker versetzter
Malzauszug nach 3 Tagen,
a, comprimirt.

Fig. 5.



3 Tage später

Fig. 6.



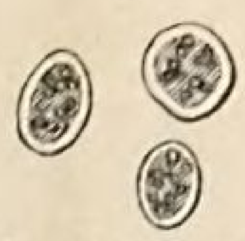
Hefe von 5. mit Jod
und comprimirt,
die dunkleren Stellen
sind hellbraun
gefärbt.

Fig. 7.



Oberhefe mit Jod.

Fig. 8.



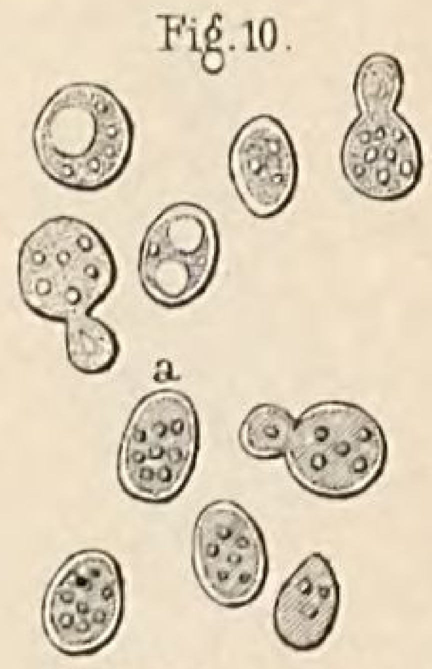
Sehr alte Unterhefe
mit Jod, und etwas
comprimirt. Die dunk-
leren Stellen sind
dunkelbraun gefärbt.

Fig. 9.



Presshefe.

Fig. 10.



Presshefe, welche zur
Gährung gedient hatte.
a, mit Jod. Die dunk-
leren Stellen sind
hellbraun gefärbt.

Fig. 11.



Hefe aus dem
Darmkanal des
Kaninchens

Fig. 12.



Vibrionen
Mehlauszug nach 3 Tagen.

Fig. 13.



Vibrionen
3 Tage später.

NB. Die Schraffirung in den Zeichnungen bedeutet eine braune Färbung.

Verlag d. Kgl. Hofbuchhandlung v. E. S. Mittler & Sohn Berlin, Kochstr. 68-70. Lith. Anst. u. Steindr. v. C. L. Keller, Berlin S.



Fig. 1–20 Conferva glomerata. 21–24 Bastgefäß vom Flachs in Primitivfasern zerlegt. 25–28 Oedogonium capillare. 29–30 Spirogyra quinina. 31 Oberhefe.
1. Natürliche Gröſse. 2–7. Hundertfache Vergröſserung 8–24 Vierhundertfache Vergröſserung. 25–30 Fünfhundertfache Vergröſserung. 31. Tausendf. Vergr.

Gez. v. C. F. Schmidt.

Verlag der Königlichen Hofbuchhandlung von **E. S. Mittler & Sohn,**
Berlin SW12, Kochstrasse 68—71.

Werke des Professors Dr. **Eilhard Mitscherlich:**

Lehrbuch der Chemie.

Zwei Bände mit zahlreichen Holzschnitten.
Vierte Auflage.
Band I: Mk. 15,—, Band II: Mk. 12,—.

Werke des Professors **Alexander Mitscherlich:**

Chemische Abhandlungen.

Erstes Heft: 26 kleinere Abhandlungen aus den Jahren 1859—1865. Mit zwei Tafeln. **Mk. 1,50.**

Zweites Heft: Neue Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung organischer Verbindungen. Mit einer Tafel. **Mk. 1,—.**

Drittes Heft: Elementaranalyse vermittelst Quecksilberoxyd. Mit siebzehn Holzschnitten. **Mk. 1,50.**

Gustav Rose's

Elemente der Krystallographie.

Erster Band:
Krystallsysteme.
Dritte Auflage.
Neu bearbeitet und vermehrt
von
Alexander Sadebeck.
Mit neun lithographirten Doppeltafeln.
1873. **Mk. 7,50.**

Zweiter Band:
Angewandte Krystallographie,
(Ausbildung der Krystalle. Zwillingsbildung, Krystallotektonik),
nebst einem Anhange **über Zonenlehre**
von
Alexander Sadebeck.
Mit 23 lithographirten Tafeln.
1876. **Mk. 12,—.**

Dritter Band:
Anwendung der Linearprojection zum Berechnen der Krystalle.
Von
Dr. Martin Websky.
Mit 11 Tafeln in Steindruck.
1887. **Mk. 20,—.**

Ueber die
Theilbarkeit der Krystalle.
Von
Alexander Sadebeck.
Mit einer lithographirten Tafel.
gr. 8°. **Mk. —,60.**

Ueber die
Krystallisation des Bleiglanzes.
Von
Alexander Sadebeck.
Mit drei lithographirten Tafeln.
gr. 8°. **Mk. 2,—.**

Repetitorium der Mineralogie und Geologie.

Zum Gebrauche für
Architekten, Forstleute, Landwirthe, Polytechniker u. s. w.
bearbeitet von
Alexander Sadebeck.
Mit Holzschnitten.
gr. 8°. **Mk. 3,60.**

Gedruckt in der Königlichen Hofbuchdruckerei von E. S. Mittler & Sohn, Berlin SW12, Kochstrasse 68—71.

[illegible]

Albert Boser
Buchbinderei
München.

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Mitscherlich, Eilhard Alfred,

Gesammelte Schriften Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen ; mit den Bildnissen Mitscherlichs und Berzelius' in Heliogravüre, 85 Abbildungen im Text und 10 Tageln in Steindruck

Berlin 1896

Chem. 232 uf
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11804265-1